

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
НОРМИРУЕМЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ
В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ,
РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫХ В ДОКУМЕНТАЦИИ
НА ХИМИЧЕСКУЮ ПРОДУКЦИЮ**

МУ 6/113-30-19-83

Черкассы 1985

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ГИИХ

ВНИИМС

ОКБА НПО "Химавтоматика"

Отделение НИИТЭХИМа (г. Черкассы)

УТВЕРЖДЕНО

первым заместителем Министра
химической промышленности

Л. И. Осипенко

15 августа 1983 г.

УТВЕРЖДЕНО

первым заместителем Министра
по производству минеральных
удобрений А. А. Кочетковым

9 августа 1983 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Нормируемые показатели точности измерений
в методиках выполнения измерений,
регламентированных в документации
на химическую продукцию

МУ 6/ИИЗ-30-19-83

Издание официальное

Черкассы 1985

РАЗРАБОТАНЫ ГИПХ

Заместитель директора д.х.н. Г. Ф. Терещенко

Ответственные исполнители: П. А. Бабкин,

к.т.н. Д. А. Гильманова

ВНИИМС

Заместитель директора к.т.н. Э. Э. Зулфугарзаде

Ответственный исполнитель В. В. Песалк

ОКБА НИО "ХИМАВТОМАТИКА"

Генеральный директор Ю. М. Лужков

Ответственный исполнитель В. А. Самойлов

СОГЛАСОВАНЫ Заместитель начальника Управления автоматизации
Минхимпрома Л. Ф. Алалуев

Начальник Управления автоматизации Министерства
по производству минеральных удобрений Г. М. Притыка

Министерство Обороны (письмо от 20.06.83 № I490)

УТВЕРЖДЕНЫ Министерство химической промышленности
Первый заместитель министра Л. И. Осипенко

Министерство по производству минеральных удобрений
Первый заместитель министра А. А. Кочетков

Срок введения с 15-октября 1985 г.

Настоящие методические указания распространяются на методики выполнения измерений состава (методики анализа) и свойств химических продуктов (в дальнейшем по тексту МВИ), регламентированные в:

государственных и отраслевых стандартах, стандартах предприятий;

технических условиях на химическую продукцию;

соответствующих разделах другой технической документации.

Методические указания устанавливают номенклатуру нормируемых показателей точности измерений в МВИ, представление их в технической документации, а также способы оценки показателей точности измерений в МВИ.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Числовые значения нормируемых показателей точности измерений должны быть заданы в техническом задании (ТЗ) на разработку МВИ в диапазоне измеряемой величины с учетом условий, в которых будут выполняться измерения по методике, - влияния внешних физических факторов и мешающих компонентов, а также внутренних величин (неинформативных параметров).

1.2. Номенклатура нормируемых показателей точности должна выбираться с учетом требований раздела 2 и быть представлена по форме раздела 3 настоящих методических указаний (МУ).

1.3. Числовые значения показателей точности измерений, обеспечиваемых методикой, определяются разработчиком в процессе разработки методики и ее метрологической аттестации.

1.4. Показатели точности измерений, определенные разработчиком, должны быть сопоставлены с нормируемыми показателями точности измерений, заданными в ТЗ, с целью установления пригодности МВИ к применению.

1.5. Значения показателей точности измерений устанавливаются в диапазоне определяемых концентраций (массовой, молярной) или другой измеряемой величины при нормальных условиях и фиксируемых значениях мешающих компонентов.

1.6. Нормальные условия определяются диапазоном значений внешних влияющих величин, совокупное воздействие которых на ре-

зультат измерений (анализа), как установлено теоретическими или экспериментальными исследованиями, может вызвать изменение показателей точности измерений в методиках не более, чем на 35 % от их значения.

1.7. Нормальными условиями выполнения измерений следует считать условия, характеризуемые пределами допускаемых изменений наиболее распространенных внешних влияющих физических величин, указанных в табл. I.

Т а б л и ц а I

Влияющая величина	Номинальное значение	Пределы допускаемых изменений (\pm)
Температура воздуха в помещении лаборатории, °С	20	2, 5, 10, 15
Атмосферное давление:		
кПа	101,3	6,0; 8,0; 10,0
мм рт.ст.	760	25, 30, 40
Относительная влажность воздуха в помещении лаборатории, %	60	10, 15, 20

1.8. Допускается не приводить в МВИ диапазонов значений тех внешних влияющих физических величин, которые, как установлено в результате теоретических или экспериментальных исследований, незначительно воздействуют на показатели точности измерений, определяемые в соответствии с п. 1.6.

1.9. Если не выполняются требования пп. 1.6 и 1.7 настоящих методических указаний, рекомендуется с помощью специальных технических средств или приемов уменьшить влияние внешних физических величин на результат измерения (анализа), например, использовать системы кондиционирования воздуха, термостатированные помещения, ввести поправочные коэффициенты или индивидуальную градуировку при проведении анализа и т.д.

1.10. Пробы, отбираемые для выполнения измерения (анализа), должны быть однородными, представительными и стабильными.

Требования однородности и представительности проб должны быть изложены в нормативно-технической документации (НТД) на продукцию и методы ее контроля.

Стабильность проб должна быть обеспечена в течение всей процедуры выполнения измерений (анализа).

2. НОМЕНКЛАТУРА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Качество измерения характеризуется: точностью, сходимостью и правильностью результатов измерений.

Точность измерений - качество измерений, отражающее близость результатов измерений к истинному значению.

Сходимость измерений - качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в одинаковых условиях.

Правильность измерений - качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей.

Основные термины и определения даны в приложении I.

2.2. Точность измерений, выполняемых по методике, характеризуется суммарной погрешностью результата измерения, которая является наиболее полной характеристикой точности из предусмотренных разделом 2 настоящих МУ.

2.3. Сходимость результатов измерений, выполняемых по методике в одинаковых условиях, характеризуется случайной составляющей погрешности.

Пр и м е ч а н и е. Под одинаковыми условиями следует понимать выполнение измерений по одной и той же методике, в одной лаборатории, одним или несколькими лаборантами, на одном комплекте средств измерений, в возможно короткое время, зависящее от трудоемкости процедуры измерений, при неизменных значениях внешних влияющих величин и мешающих компонентов.

2.4. Правильность измерений, выполняемых по методике, характеризуется систематической составляющей погрешности.

2.5. Устанавливается следующая номенклатура нормируемых показателей точности измерений:

- для суммарной погрешности - пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения. Эти пределы устанавливают симметричный интервал, покрывающий истинное значение суммарной погрешности результата измерения;

- для систематической составляющей погрешности результата измерения - пределы допускаемого значения систематической составляющей погрешности результата измерения;

- для случайной составляющей погрешности результата измерения - значение среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности результата измерения;

- для оперативного контроля сходимости результата измерений - допускаемое расхождение между результатами наблюдений (параллельных определений), выполненных в одинаковых условиях.

Примечание. Допускаемое расхождение является регламентированной границей размаха наблюдений (определений).

2.6. В НТД на химическую продукцию (ГОСТ, ОСТ, ТУ, СТН и т.д.), регламентирующей МВИ, в зависимости от числа наблюдений (определений), по которым рассчитывают результат измерения (анализа), должны нормироваться:

при однократных измерениях - пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения;

при измерениях с многократными наблюдениями (определениями) - пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения и допускаемое расхождение между результатами наблюдений (параллельных определений).

2.7. Допускается по усмотрению разработчика МВИ и по согласованию с базовой организацией метрологической службы дополнительно вводить другие показатели точности измерений, кроме указанных в п. 2.5 раздела 2 настоящих МВ. Например, могут быть регламентированы требования к расхождениям результатов измерений характеристик одного и того же продукта, выполненных по данной методике в различное время, в разных лабораториях, т.е. может нормироваться показатель воспроизводимости методики. Методы оценки дополнительных показателей должны регламентироваться отраслевой НТД. При этом указание пределов допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения является обязательным, так как расхождение между результатами измерений, выполняемых в разных лабораториях, характеризует лишь часть суммарной погрешности результата измерений и не включает методическую составляющую систематической погрешности.

2.8. Нормируемые показатели точности должны устанавливаться при доверительной вероятности 0,95.

3. ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Устанавливаются следующие основные формы представления (изложения) показателей точности измерений:

- при числе параллельных определений, равном двум: "За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного ...

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа $\pm \dots$ при доверительной вероятности 0,95";

- при числе параллельных определений больше двух: "За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов n_a параллельных определений, расхождение между наиболее отличающимися значениями которых не превышает значения допускаемого расхождения, равного ...

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа $\pm \dots$ при доверительной вероятности 0,95".

3.1.1. При представлении результатов измерения слово "анализ" заменяют на "измерение" и "определение" - на "наблюдение", например: "За результат измерения принимают среднее арифметическое результатов трех наблюдений, расхождение между наиболее отличающимися значениями которых не превышает значения допускаемого расхождения, равного ...

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения $\pm \dots$ при доверительной вероятности 0,95".

3.1.2. Для измеряемой физической величины, выраженной в процентах, при представлении показателей точности измерений:

в относительной форме - "За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное значение расхождения между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного ... %.

Пределы допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата анализа $\pm \dots$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ ";

в абсолютной форме - "За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, аб-

солютное значение расхождения между которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного ... %.

Пределы допускаемого значения абсолютной суммарной погрешности результата анализа \pm ... % при доверительной вероятности 0,95".

3.1.3. При указании границ систематической погрешности к приведенным формулировкам (п. 3.1-3.1.2) перед указанием пределов допускаемого значения суммарной погрешности добавляется следующая формулировка: "Пределы допускаемого значения систематической составляющей погрешности измерения \pm ...".

3.2. При наличии существенной зависимости между показателями точности измерений в методике и измеряемой величиной, например, при широком диапазоне измерений и т.п., допускается задание числовых значений показателей точности в табличной форме или в виде формул, выражающих функциональную зависимость между показателями точности измерений и измеряемой величиной (определяемой концентрацией).

Форма представления показателей точности измерений в виде таблицы может быть следующей:

"За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значений допускаемого расхождения, указанных в таблице".

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ представляются в таблице (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Измеряемая величина	Допускаемое расхождение	Пределы допускаемого значения суммарной погрешности
---------------------	-------------------------	---

П р и м е ч а н и е. При задании нормируемых показателей точности измерений в виде таблицы изменение показателей точности для границ смежных поддиапазонов не должно превышать $1/3$ значения показателя точности. При невыполнении этого условия показатели точности измерений должны задаваться в виде функциональной зависимости (формул, графиков).

3.3. Значения допускаемого расхождения, среднего квадрати-

ческого отклонения (СКО), пределов систематической и суммарной погрешности должны указываться в одних и тех же единицах физических величин.

4. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Для выявления и оценки случайной составляющей погрешности измерения необходимо получить исходные статистические данные путем проведения многократных наблюдений (определений) по одной и той же методике: в одной лаборатории, одним или несколькими лаборантами, на одном или нескольких комплектах средств измерений, в возможно короткое время, зависящее от трудоемкости процедуры измерения во всем диапазоне определяемых величин, при фиксируемых значениях внешних влияющих величин и мешающих компонентов.

Необходимо провести не менее 30 определений (наблюдений), результаты которых предпочтительнее группировать с учетом количества параллельных определений, указанных в методике выполнения измерений, по которым рассчитывается результат анализа. При этом могут быть реализованы следующие варианты набора статистических данных при узком диапазоне измерения:

Вариант 1. При наличии одной партии продукта от представительной пробы отбирается m проб для анализа. Из каждой пробы делают от двух до пяти параллельных определений.

Вариант 2. При наличии достаточного количества партий продукта от каждой партии отбирается проба, из которой делаются два или три определения.

При отношении нижней и верхней границ измеряемой величины меньше 4 партии продукта должны быть подобраны таким образом, чтобы оценка случайной составляющей была проведена по статистическим данным, полученным на различных значениях измеряемой величины в диапазоне измерения. При этом в оценке случайной составляющей будет учтена возможная ее зависимость от измеряемой величины.

Приведенные варианты не исчерпывают всех возможных схем получения исходных данных и могут видоизменяться в зависимости от конкретных условий.

По результатам определений из каждой пробы составляется таблица в соответствии с приложением 3.

При теоретических предположках о наличии зависимости погрешности измерений от времени алгоритмы оценки по разделу 4 следует неоднократно повторить.

Когда отношение нижней и верхней границ измеряемой величины больше 4, необходимо разделить диапазон измерений на интервалы и набрать и обработать статистические данные согласно пп. 3.2, 4.1 (вариант I), 4.2, 4.3 МУ на граничных значениях смежных интервалов (поддиапазонов). Например, имеют диапазон измеряемых массовых концентраций от 1 до 80 мг/л. Получают 4 интервала (мг/л): от 1 до 4, от 4 до 16, от 16 до 32 и от 32 до 80. Измерения проводят на концентрациях 1, 4, 16, 32 и 80 мг/л.

4.2. Для оценки случайной составляющей погрешности результата измерения с учетом указанных вариантов проводят статистическую обработку результатов наблюдений (определений) по схеме, приведенной на рисунке.

При статистической обработке исходных данных предполагают, что результаты наблюдений (определений) не противоречат гипотезе о нормальном распределении и взаимно независимы.

4.3. Определение доверительных границ случайной составляющей погрешности.

4.3.1. По каждой пробе:

4.3.1.1. Рассчитывают среднее арифметическое результатов параллельных определений \bar{x}_i и производят оценку среднего квадратического отклонения результата наблюдения (определения) S_i :

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_{ij}}{n}; S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}}$$

4.3.1.2. Исключают аномальные результаты наблюдений (определений) по β -критерию в соответствии с ГОСТ 11.002-73. Находят максимальный (минимальный) результат определения и вычисляют отношение

$$\frac{|x_{ij \max(\min)} - \bar{x}_i|}{S_i}$$

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

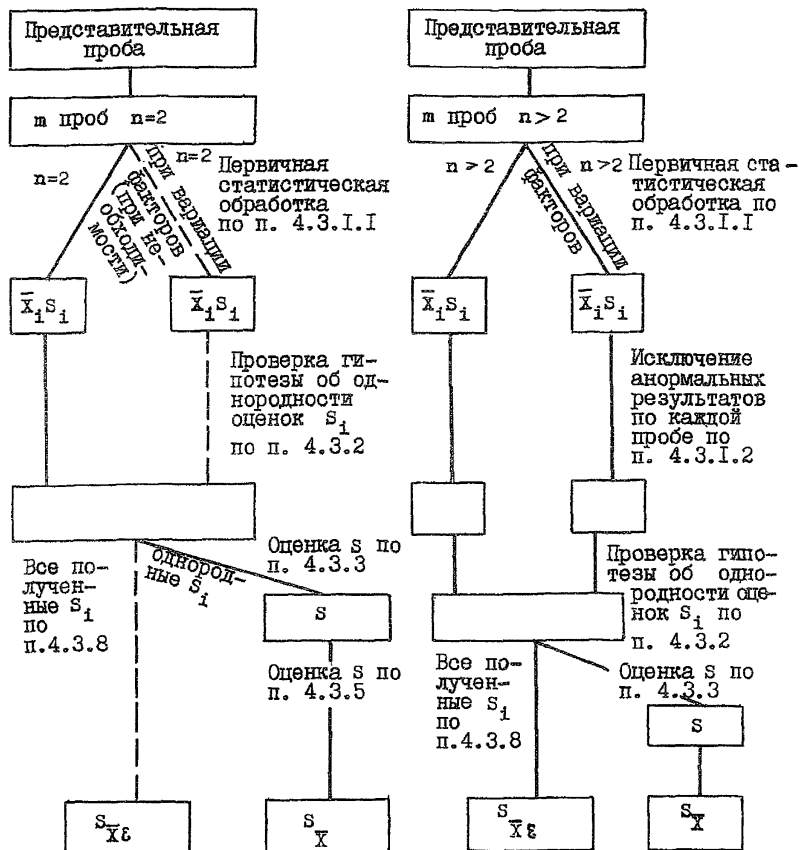


Схема статистической обработки экспериментальных данных

Примечания: 1. Под вариацией факторов следует понимать различные партии продукта, комплекты средств измерений, значения внешних влияющих физических величин и т.п.

2. Основные условные обозначения приведены в приложении 2.

сравнивают его с табулированными значениями β -критерия при соответствующем уровне значимости по приложению 4 настоящих МУ. В случае, если расчетное отношение превышает табулированное: при $n = 3$ результаты определений данной пробы исключают из таблицы экспериментальных данных, при $n > 3$ исключают максимальный (минимальный) результат определения и проводят проверку по оставшимся результатам в соответствии с вышеизложенным.

4.3.1.3. В случае исключения аномальных результатов необходимо вновь рассчитать значения \bar{x}_i и s_i по формулам

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}}{n_i}; \quad s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1}},$$

где n_i - число наблюдений (определений) после исключения аномальных результатов по п. 4.3.1.2.

4.3.2. Проводят проверку однородности оценок s_i^2 по всему массиву экспериментальных данных, оставшихся после исключения аномальных результатов наблюдений (определений).

4.3.2.1. В случае равного числа наблюдений (определений) по каждой пробе гипотезу об однородности дисперсий проверяют по критерию Кохрена.

Вычисляют отношение

$$g_{\max} = \frac{s_{i \max}^2}{\sum_{i=1}^m s_i^2},$$

где $m = VW$; V - число партий; W - число проб в каждой партии.

Расчитанное g_{\max} сравнивают с табулированным значением $g_{\text{табл}}$ (приложение 5).

Если $g_{\max} < g_{\text{табл}}$ для уровня значимости $\alpha = 0,05$, то гипотеза принимается.

Если $g_{\max} < g_{\text{табл}}$ при $\alpha = 0,01$ и $g_{\max} > g_{\text{табл}}$ при $\alpha = 0,05$, то гипотеза сомнительна. В этом случае либо идут на риск и принимают гипотезу, либо дополнительно набирают экспериментальные данные. При $g_{\max} > g_{\text{табл}}$ с $\alpha = 0,01$ гипотеза отвергается и соответствующие значения результатов наблюдений (определений), по

которым определено S_i^2 макс, исключают, а оставшиеся данные вновь проверяют на однородность.

4.3.2.2. При разном числе наблюдений (определений) по каждой пробе однородность дисперсий проверяется по критериям Фишера или Бартлетта по приложению 6.

После проверки однородности дисперсий по п. 4.3.2.1 и исключения аномальных результатов по п. 4.3.1.2 гипотеза о принадлежности экспериментальных данных нормальному распределению может быть проверена по ГОСТ 8.207-76.

4.3.3. По числу оставшихся после проверок S_i^2 рассчитывают средневзвешенную оценку среднего квадратического отклонения S : при равном числе наблюдений (определений) во всех пробах по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m'} S_i^2}{m'}}$$

где $m' = W'V$; W' - число проб в каждой партии, оставшихся после исключения S_i^2 макс по п. 4.3.2.1;

при разном числе наблюдений (определений) в пробах по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m'} f_i S_i^2}{\sum_{i=1}^{m'} f_i}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m'} (n_i - 1) S_i^2}{N' - m'}}$$

где $f_i = (n_i - 1)$;

S_i^2 - дисперсия i -той пробы;

N' - суммарное количество определений, оставшихся после исключения по п. 4.3.2.1.

4.3.4. При широком диапазоне измерения в результате обработки статистических данных, полученных на границах каждого из поддиапазонов, по п. 4.3.3 рассчитывают $S_{c1}^2, S_{c2}^2, S_{c3}^2, \dots, S_{cв}^2$.

Проверив их однородность по критериям Кохрена, Фишера или Бартлетта по пп. 4.3.2.1, 4.3.2.2, в случае однородности диспер-

сий S_{Cq}^2 рассчитывают S_C по формулам п. 4.3.3 с учетом того, что в данном случае m и m' - общее число значений измеряемой величины.

В случае неоднородности дисперсий случайную погрешность измерения следует вычислять по поддиапазнам или как функциональную зависимость с соблюдением требований п. 3.2.

4.3.5. Оценку среднего квадратического отклонения результата измерения с учетом числа наблюдений (определений), из которых рассчитывается результат измерения (анализа) по методике, находят по формуле

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n_a}},$$

где n_a - число наблюдений (параллельных определений), из которых рассчитывается результат анализа.

4.3.6. При статистической обработке экспериментальных данных, полученных на разных пробах, убедившись в однородности дисперсий и незначительном различии средних значений, находят средневзвешенное значение результата измерения (анализа) или общее среднее арифметическое по всем пробам:

при равном числе параллельных наблюдений (определений)

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{i=1}^{m'} \bar{x}_i}{m'}$$

при разном числе параллельных наблюдений (определений)

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1}{m'} \sum_{i=1}^{m'} \left(\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \right).$$

Для сравнения двух средних значений применяется t -критерий (п. 4.4.4.3 настоящих МУ).

Для сравнения нескольких средних значений применяется критерий Фишера $F(f_1, f_2)$ при соответствующем уровне значимости α

(в данном случае принимается, что $f_1 = m' - 1$, $f_2 = \sum_{i=1}^{m'} f_{i1}$).

Находят средние значения $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3, \dots, \bar{X}_{m'}$, с соответствующими дисперсиями $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_{m'}^2$, и числами степеней свободы по пробам $f_1, f_2, f_3, \dots, f_{m'}$. Затем рассчитывают отношение $\frac{\bar{S}^2}{S_0^2}$ и сравнивают его с табличным (приложение 6).

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^{m'} f_i S_i^2}{\sum_{i=1}^{m'} f_i} = \frac{\sum_{i=1}^{m'} (n_i - 1) S_i^2}{N' - m'}$$

$$\bar{S}^2 = \frac{1}{m' - 1} \left[\sum_{i=1}^{m'} n_i (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2 \right]$$

При выполнении неравенства $F_H \leq \frac{\bar{S}^2}{S_0^2} \leq F_B$ средние арифметические значения каждой партии относятся к одной генеральной совокупности, при этом $F_B = F_{\text{табл}}$ (табл. I к приложению 6), $F_H = \frac{1}{F_{\text{табл}}}$.

Найденное средневзвешенное значение результата измерения (анализа) используют при вычислении $S, S_{\bar{X}}, d, \xi, \theta$ и Δ в относительной форме.

В случае невыполнения неравенства $F_H \leq \frac{\bar{S}^2}{S_0^2} \leq F_B$ из массива экспериментальных данных выбирают наименьшее среднее арифметическое данного значения измеряемой величины \bar{X}_1 для вычисления $S, S_{\bar{X}}, d, \xi, \theta, \Delta$ в относительной форме.

4.3.7. Значение допустимого расхождения между результатами параллельных определений d рассчитывают по формуле

$$d = kS,$$

где k - значение студентизированного размаха при доверительной

$$\begin{aligned} \text{вероятности } P = 0,95, \text{ число степеней свободы } f &= \sum_{i=1}^{m'} f_i = \\ &= \sum_{i=1}^{m'} (n_i - 1) = N' - m' \text{ и число параллельных определений } n_a \end{aligned}$$

(приложение 8).

4.3.8. Доверительные границы случайной составляющей погрешности результата измерения ε рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = t \frac{s_{\bar{x}}}{\sqrt{n}}$$

где t - параметр распределения Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$ и соответствующем числе степеней свободы

$$f = \sum_{i=1}^m f_i = \sum_{i=1}^m (n_i - 1)$$

или $f = N' - m$ (при $n > 2$); $f = N - m$ (при $n = 2$) (определяется по приложению 7).

При этом в случае равного числа наблюдений (определений) в пробах

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{mn_a}}$$

в случае разного числа наблюдений (определений) в пробах

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^m f_i n_a}}$$

для $n = 2$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (n_i - 1) s_i^2}{(N - m) n_a}}$$

для $n > 2$, если исключались аномальные результаты по п.4.3.1.2,

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (n_i - 1) s_i^2}{(N' - m) n_a}}$$

Если по п. 4.3.2 $s_{i \max}^2$ не исключались, то $s_{\bar{x}} = s_{\bar{x}}$.

4.4. Определение доверительных границ систематической составляющей погрешности.

4.4.1. Неисключенная систематическая погрешность результата измерения образуется из составляющих, в качестве которых мо-

гут быть неисключенные систематические погрешности: метода, средств измерений, экспериментатора и возникшие из других источников (неисключенные систематические погрешности, обусловленные влиянием внешних воздействующих физических величин и мешающих компонентов).

4.4.2. Разработчик в процессе составления или усовершенствования методики уменьшает систематические погрешности, природа которых известна, путем введения соответствующих поправок к показаниям средств измерений, применяемых при анализе, или соответствующих коэффициентов (например, градуировочных).

Наиболее существенные методические погрешности, природа которых известна, должны быть оценены в процессе разработки методики путем изучения и уточнения условий проведения реакций (выбора более приемлемого реактива и его оптимальной концентрации, уточнения влияния температуры, рН, времени и т.п.).

При разработке методики систематические погрешности неизвестной природы сводят к минимуму с помощью приема релятивизации, который предполагает проведение анализа относительно другого объекта. При этом результат анализа определяют по разности так, что систематические погрешности анализа взаимно вычитаются.

Релятивизация достигается для:

инструментальной погрешности – установлением индивидуальной градуировочной зависимости (концентрация – выходной сигнал) для каждого экземпляра средства измерения применяемого типа;

погрешности мер вместимости – применением одних и тех же экземпляров мерной посуды при подготовке к анализу (приготовлении растворов, установке титра и т.д.) и проведении самого анализа;

"реактивной" погрешности – введением в процедуру анализа сравнения результатов измерений на анализируемой и "холостой" пробках.

4.4.3. Наличие субъективной систематической погрешности может быть оценено статистически при разработке методики после применения приема рандомизации, когда эти систематические погрешности представляются в виде случайных величин и учитываются при обработке данных по пункту 4.3 настоящих МУ.

Чтобы достигнуть этого, измерения выполняются несколькими

лаборантами по одной методике в одинаковых условиях (при этом одновременно проверяется полнота изложения процедуры анализа).

При проведении рандомизации и нахождении доверительных границ систематической составляющей погрешности субъективная систематическая погрешность не учитывается.

4.4.4. Систематическая погрешность может быть выявлена и оценена одним из следующих методов:

применением стандартных образцов состава (СО), аттестованных в установленном порядке;

использованием приема удвоения в сочетании с методом до-

сравнением результатов измерений состава анализируемой пробы, полученных по двум методикам, если выполняется условие п. 4.4.4.3.

Неисключенная систематическая погрешность может быть выявлена и оценена расчетным методом, путем поэтапного выявления ее составляющих.

4.4.4.1. Стандартный образец, используемый для оценки систематической погрешности, должен соответствовать требованиям ГОСТ 8.315-78 и ГОСТ 8.316-78. Погрешность определения аттестованной характеристики стандартного образца не должна превышать 1/3 указанного в ТЗ предела допускаемого значения суммарной погрешности аттестуемой методики анализа.

Анализируют стандартный образец по аттестуемой методике не менее N раз. Результатом анализа является среднее арифметическое N определений (\bar{x}).

Затем находят среднее квадратическое отклонение результата

$$\text{анализа } s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad \text{при } N \geq 5. \text{ Определяют отношение}$$

ние $\frac{e}{s(\bar{x})}$. Если $\frac{e}{s(\bar{x})} \geq 8$, число определений ($N = 5$) достаточно. При $\frac{e}{s(\bar{x})} < 8$ число определений следует увеличивать до тех пор, пока это соотношение не будет больше или равно 8. Максимальное число определений (не более 30) может быть ограничено

трудоемкостью выполнения анализа. Если число определений превышает N_{\max} , следует оценить пределы неисключенной систематической составляющей погрешности постадийно по п. 4.4.4.3 настоящих МУ.

Разность между результатом анализа и аттестованной характеристикой стандартного образца (x_g) является систематической погрешностью методики анализа (θ_x).

4.4.4.2. При отсутствии СО и при линейной зависимости между результатом анализа и действительным значением определяемой концентрации оценка систематической погрешности θ_x может быть проведена приемом удвоения в сочетании с методом добавок, позволяющим определить аддитивную $\theta_a = a$ и мультипликативную $\theta_b = (b-1)x_g$ погрешность при данной концентрации определяемого компонента.

Аддитивная систематическая погрешность - погрешность, не зависящая от концентрации определяемого компонента.

Мультипликативная систематическая погрешность - погрешность, зависящая от концентрации определяемого компонента. При этом зависимость между результатом анализа и определяемой концентрацией выражается формулой $\bar{x}_n = a + bx_g$, где x_g - действительное значение концентрации компонента.

Для определения аддитивной систематической погрешности применяют прием удвоения: сначала проводят многократное (не менее N) N_1 определение концентрации (\bar{x}_1) в пробе, а затем многократное (не менее N) N_2 определение в пробе удвоенной концентрации (\bar{x}_2). Число определений N должно быть ограничено соответственно условиями п. 4.4.4.1.

Условия определения в обоих случаях должны быть идентичны. Таким образом:

$$\bar{x}_1 = a + bx_g,$$

$$\bar{x}_2 = a + 2bx_g,$$

$$\text{тогда } a = \bar{x}_2 - 2\bar{x}_1.$$

В случае уменьшения концентрации в 2 раза

$$a = 2\bar{x}_2 - \bar{x}_1.$$

Затем проверяют, значимо ли отличается a от нуля по t -кри-

терию при соответствующем уровне значимости и $f = N_1 + N_2 - 2$. Для этого частное от деления $\frac{a}{S_a}$ сравнивают с табулированным значением t и при выполнении неравенства $\frac{a}{S_a} \leq t_{\text{табл}}$ аддитивная систематическая погрешность незначима. S_a вычисляется через дисперсии величин X_1 и X_2 по формуле

$$S_a = \sqrt{\frac{S_1^2(2X_1)}{N_1} + \frac{S_2^2(X_2)}{N_2}} = \sqrt{\frac{4S_1^2(X_1)}{N_1} + \frac{S_2^2(X_2)}{N_2}}$$

или $S_a = \sqrt{\frac{4S_1^2(X_1) + S_2^2(X_2)}{N}}$ (при $N_1 = N_2 = N$).

Для оценки мультипликативной систематической погрешности в анализируемую пробу с концентрацией компонента \bar{X}_1 (\bar{X}_2), определенной по методике, вводят с помощью средств дозирования с нормированным пределом допускаемых значений погрешности добавку с этого же компонента и по многократным определениям (не менее N), число которых ограничивается соответственно условием п.4.4.4.1, вновь находят результат анализа \bar{X}_3 . Затем сравнивают \bar{X}_3 с \bar{X}_1 (\bar{X}_2) и находят угловой коэффициент b по формулам:

$$\bar{X}_1 = a + bX_g,$$

$$\bar{X}_3 = a + b(\bar{X}_g + c),$$

$$b = \frac{\bar{X}_3 - \bar{X}_1}{c}.$$

При этом погрешность приготовления добавки, в том числе и удвоения, должна быть в три раза меньше предполагаемой систематической погрешности, выявляемой данным методом.

Затем проверяют, значительно ли b отличается от единицы: при выполнении неравенства $\frac{b-1}{S_b} \leq t_{\text{табл}}$ мультипликативная погрешность незначима. $t_{\text{табл}}$ определяется при соответствующем уровне значимости и $f = N_1 + N_3 - 2$, а S_b вычисляется по формуле

$$S_b = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{S_1^2(X_1)}{N_1} + \frac{S_3^2(X_3)}{N_3}}.$$

Абсолютное значение мультипликативной составляющей погрешности определяют по формуле

$$\theta_b = (b - 1)X_g = \left(\frac{\bar{X}_2 - \bar{X}_1}{c} - 1 \right) X_g.$$

Мультипликативную погрешность необходимо оценить во всем диапазоне измеряемой величины (не менее трех значений).

Абсолютное значение систематической составляющей погрешности (при данной концентрации определяемого компонента) θ_x определяют по формуле

$$\theta_x = \theta_a + \theta_b.$$

При значительном отличии a от нуля и b от единицы θ_x должна быть исключена путем введения поправки к результату анализа.

П р и м е ч а н и е. Следует иметь в виду, что поправка определяется по СО или методом добавок перед проведением анализа.

При невозможности применения приема удвоения (узкий диапазон определяемых концентраций, нелинейность градуировочной зависимости и т.п.) допускается определение только мультипликативной систематической погрешности методом добавок.

4.4.4.3. Оценка систематической погрешности методики путем сравнения результатов анализа двух методик.

При сравнении результатов анализа, полученных по двум методикам, контрольная методика должна быть метрологически аттестована.

Обрабатывают экспериментальные данные, полученные по двум методикам, находят соответствующие дисперсии $S_{1\bar{X}}^2$, $S_{2\bar{X}}^2$ и средние арифметические результаты анализов \bar{X}_1 и \bar{X}_2 . При этом количество определений $N = n_a$ и должно быть не менее 30. Проверяют однородность дисперсий по п. 4.3.2 настоящих МУ и только в случае однородности дисперсий сравнивают значения \bar{X}_1 и \bar{X}_2 по t -критерию:

$$t_{\text{расч}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\bar{S}_{\bar{X}}} \sqrt{\frac{N'_1 N'_2}{N'_1 + N'_2}} \leq t_{\text{табл}}(P, f),$$

где $f = N'_1 + N'_2 - 2$; N'_1 и N'_2 - общее количество определений соответственно по I-й и 2-й методикам ($N'_1 = \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i}$; $N'_2 = \sum_{i=1}^{m_2} n_{2i}$);

t - параметр распределения Стьюдента (приложение 7);
 $\frac{S}{\bar{X}}$ - средневзвешенное СКО, определяемое по формуле

$$\begin{aligned} \frac{S}{\bar{X}} &= \sqrt{\frac{\sum_{P=1}^{L=2} f_{Pi} S_{PX}^2}{\sum_{P=1}^{L=2} f_{Pi}}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m_1} f_{1i} S_{1X}^2 + \sum_{i=1}^{m_2} f_{2i} S_{2X}^2}{\sum_{i=1}^{m_1} f_{1i} + \sum_{i=1}^{m_2} f_{2i}}} = \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m_1} (n_{1i} - 1) S_{1X}^2 + \sum_{i=1}^{m_2} (n_{2i} - 1) S_{2X}^2}{\sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} + \sum_{i=1}^{m_2} n_{2i} - 2}} \end{aligned}$$

Если $t_{расч} \leq t_{табл}$, то результаты анализов являются равно-точными и за систематическую погрешность аттестуемой методики анализа может быть принята погрешность контрольной методики.

Если $t_{расч} > t_{табл}$, то для оценки систематической погрешности необходимо, чтобы систематическая погрешность контрольной методики не превышала 1/3 указанного в ТЗ предела допускаемого значения суммарной погрешности аттестуемой методики. В этом случае систематическую погрешность вычисляют по формуле

$$\theta = \left| \bar{\bar{X}} - \bar{\bar{X}}_K \right|,$$

где $\bar{\bar{X}}$ и $\bar{\bar{X}}_K$ - результат измерения соответственно по аттестуемой и контрольной методике.

Результаты статистической обработки данных при сопоставлении двух методик представляют в таблице (табл. 3).

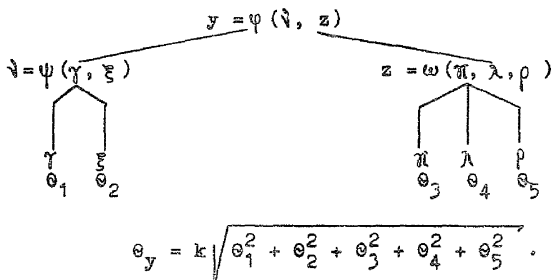
Т а б л и ц а 3

Определяемый компонент (измеряемая характеристика)	Аттестуемая методика	Контрольная методика

4.4.4.4. Для оценки систематической погрешности расчетным путем проводят поэтапное исследование возможных источников систематических погрешностей после выявления погрешности по пп. 4.4.4.1 и 4.4.4.2.

Погрешность результата измерений (анализа) обуславливается целым рядом причин (например, при определении концентрации она может быть вызвана погрешностью определения массы, погрешностью объема, дополнительными погрешностями, вызванными воздействием внешних физических величин и другими источниками).

На схеме в общем виде представлен пример зависимости результата измерения y от воздействия внутренних и внешних факторов, вызывающих систематические погрешности.



Границы неисключенной систематической погрешности результата измерения (анализа) определяют по формуле

$$\theta = k \sqrt{\sum_{r=1}^{m_c} \theta_r^2}$$

где k — коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью (значение коэффициента k определяют по ГОСТ 8.207-76);

θ_r — составляющая неисключенной систематической погрешности;
 m_c — количество источников, вызывающих систематические погрешности.

Пример расчета дан в приложениях 9 и 10.

4.5. Определение доверительных границ суммарной погрешности результата анализа.

Для расчета суммарной погрешности определяют отношение неисключенной систематической и случайной составляющих согласно ГОСТ 8.207-76.

Если $\frac{\theta}{S_{\Sigma} \xi} < 0,8$, то неисключенными систематическими погрешностями пренебрегают. Тогда $\Delta = \xi$.

Если $\frac{\theta}{S_{\Sigma} \xi} > 8$, то пренебрегают случайными погрешностями.

Тогда $\Delta = \theta$.

Если $8 > \frac{\theta}{S_{\Sigma} \xi} > 0,8$, то границу суммарной погрешности результата анализа находят путем построения композиций распределения случайных и неисключенных систематических погрешностей, рассматриваемых как случайные величины, по формуле

$$\Delta = K S_{\Sigma},$$

где K — коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешностей;

S_{Σ} — оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата анализа, вычисляемая по формуле

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{r=1}^m \theta_r^2}{3} + S_{\Sigma}^2 \xi}$$

Коэффициент K вычисляют по формуле

$$K = \frac{\xi + \theta}{S_{\Sigma} \xi + \sqrt{\frac{\sum_{r=1}^m \theta_r^2}{3}}}$$

где ξ — доверительные границы случайной погрешности;

θ — доверительные границы неисключенной систематической погрешности результата анализа.

4.6. В результате выполнения требований пп. 4.1–4.5 получают:

для узкого диапазона измерений по одному значению Δ и d ,

для широкого диапазона измерений — ряд значений Δ и d , которые необходимо проанализировать с целью выбора формы представления показателей точности измерений в МВИ:

при отсутствии функциональной зависимости между показателями точности и измеряемой величиной - по п. 3.1,

при наличии функциональной зависимости - по п. 3.2 настоящих МУ.

4.7. Числовые значения показателей точности измерений должны быть округлены в соответствии с приложением II.

Приложение I

Основные термины и определения

Термин	Определение
Измерение	Нахождение значения физической величины опытным путем с помощью специальных технических средств
Результат измерения	Значение величины, найденное путем ее измерения
Метод измерения	Совокупность приемов использования принципов и средств измерений
Наблюдение	Экспериментальная операция, выполняемая в процессе измерений, в результате которой получают одно из группы значений величины, подлежащих совместной обработке для получения результата измерения.
	П р и м е ч а н и е. Различают измерения с однократными и многократными наблюдениями, при однократном измерении термин "наблюдение" не используется
Результат наблюдения	Значение величины, полученной при отдельном наблюдении
Анализ вещества	Получение опытным путем данных о химическом составе вещества
Результат анализа	Результат экспериментального измерения концентраций химических элементов или их форм в анализируемом веществе с указанием погрешности, выраженной в виде границ доверительного интервала

Термин	Определение
Метод анализа	Краткое определение приемов и принципов, положенных в основу анализа вещества (титриметрический, экстракционно-титриметрический и др.)
Методика выполнения измерений (анализа)	Подробное описание всех условий и операций измерений (анализа), устанавливающее требования к последовательности проведения операций, средствам измерения (реактивам), обработке результатов наблюдений (определений) для получения результатов измерения с нормируемыми показателями точности
Определение	Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа. Примечание. Термин "наблюдение" (ГОСТ 16263-70) по смыслу совпадает с термином "определение"
Параллельные определения	Проведение нескольких определений для одной пробы в одинаковых условиях (одним исполнителем, практически в одно время, на одном комплекте средств измерений и реактивов, в одной лаборатории)
Погрешность измерения (анализа)	Отклонение результата измерения (анализа) от истинного значения измеряемой величины
Доверительные границы суммарной погрешности результата измерения (анализа)	Верхняя и нижняя границы интервала, накрывающего с заданной вероятностью результат измерения (анализа)
Сходимость измерений	Качество измерений (анализа, определений), отражающее близость друг к другу результатов измерений (анализа, определений), выполняемых в одинаковых условиях
Воспроизводимость измерений	Качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в различное время, в различных местах, разными методами и средствами)
Воспроизводимость методики	Качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, полученных

Термин	Определение
Действительное значение физической величины	одним методом в различных условиях (в разное время, в различных лабораториях, разными средствами и реактивами) Значение физической величины, найденное экспериментальным путем и настолько приближающееся к истинному значению, что может быть использовано вместо него
Систематическая погрешность измерения	Составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины
Случайная погрешность измерения	Составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом при повторных измерениях одной и той же величины
Представительная проба	Часть анализируемого материала, полностью соответствующая химическому составу анализируемого продукта
Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Количественная характеристика сходимости, определяемая как максимально допускаемая разность между наибольшим и наименьшим значениями результатов параллельных определений. Устанавливается как регламентированная верхняя доверительная граница размаха результатов параллельных определений
Партия продукта, предназначенная для формирования средней пробы	Паспортизованное и регламентированное количество продукта
Среднее квадратическое отклонение наблюдения (определения)	Выборочное значение среднего квадратического отклонения, полученное по экспериментальным данным
Мешающие компоненты	Составляющая часть анализируемого продукта, влияющая на результат анализа

Основные условные обозначения

- n - число определений в каждой пробе;
- n_i - число определений в i -той пробе, оставшихся после исключения аномальных результатов наблюдений (определений);
- W - число проб в одной партии;
- V - число партий;
- m - общее число проб, $m = WV$;
- N - суммарное количество наблюдений;
- n_a - число определений, из которых рассчитывается результат анализа;
- $X_{i,j}$ - результат отдельного наблюдения (определения);
- \bar{X}_i - среднее арифметическое результатов наблюдений (определений) в каждой пробе;
- $\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое всех определений (наблюдений);
- S_i - оценка среднего квадратического отклонения результата определения (наблюдения) для i -той пробы;
- S - средневзвешенная оценка среднего квадратического отклонения, найденная по всем пробам;
- S_C - средневзвешенная оценка среднего квадратического отклонения при данном значении измеряемой величины (например, концентрации и т.п.);
- $S_{\bar{X}}$ - среднее квадратическое отклонение результата измерения при данном числе наблюдений (параллельных определений);
- d - допускаемое расхождение между параллельными определениями (наблюдениями);
- P - доверительная вероятность;
- ξ - доверительная граница случайной составляющей погрешности результата измерения;
- θ - доверительная граница неисключенной систематической погрешности результата измерения;
- Δ - доверительная граница суммарной погрешности результата измерения;
- f - число степеней свободы для m проб;
- L - число методик;

- f_i - число степеней свободы для i -той пробы, где $f_i = n_i - 1$;
- t - параметр распределения Стьюдента при соответствующем уровне значимости;
- k - значение студентизированного размаха для доверительной вероятности $P = 0,95$;
- α - уровень значимости;
- j - индекс числа параллельных определений в каждой пробе (от I до n_1);
- i - индекс пробы (от I до W);
- l - индекс партии (от I до V);
- p - индекс методики (от I до L);
- b - число значений измеряемой величины в диапазоне измерений;
- m_c - количество источников, вызывающих систематические погрешности;
- r - индекс источника неисключенной систематической погрешности;
- q - индекс числового значения измеряемой величины (от I до b);
- m' - общее число проб после проверки дисперсий на однородность;
- w' - число проб в одной партии после проверки дисперсий на однородность;
- n' - суммарное количество наблюдений (определений) после исключения аномальных результатов наблюдений (определений) и проверки дисперсий на однородность

Пример представления

Ко- ли- че- ство пар- тий v=2	Ко- ли- че- ство про- б w=8	Коли- чест- во оп- реде- лений по пробе n=3	Ре- зульт- ат оп- реде- ле- ния	Сред- нее ариф- мети- чес- кое зна- чение по пробе	Откло- нение от сред- него арифме- тичес- кого значе- ния по пробе	Квадрат отклоне- ния ре- зультата опреде- ления	Сумма квад- ратов откло- нений	Дисперсия по пробе
ин- декс пар- тий 1	ин- декс про- об 1	ин- декс опре- деле- ния j	X_{ij}	\bar{X}_i	ΔX_{ij}	ΔX_{ij}^2	$\sum_{j=1}^3 \Delta X_{ij}^2$	$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^3 \Delta X_{ij}^2}{3-1}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9
		I	0,009		0,000	-		
I	I	2	0,011	0,009	-0,002	0,000004	0,000008	0,000004
		3	0,007		+0,002	0,000004		
		I	0,010		-0,001	0,000001		
I	2	2	0,008	0,009	+0,001	0,000001	0,000002	0,000001
		3	0,009		0,000	-		
		I	0,006		+0,001	0,000001		
I	3	2	0,009	0,007	-0,002	0,000004	0,000005	0,0000025
		3	0,007		0,000	-		
		I	0,007		0,000	-		
I	4	2	0,008	0,007	-0,001	0,000001	0,000001	0,0000005
		3	0,007		0,000	-		
		I	0,006		0,000	-		
I	5	2	0,007	0,006	-0,001	0,000001	0,000001	0,0000005
		3	0,006		0,000	-		
		I	0,010		-0,001	0,000001		
I	6	2	0,008	0,009	+0,001	0,000001	0,000003	0,0000015
		3	0,008		+0,001	0,000001		

экспериментальных данных

Среднее ариф- метическое значение по всем пробам и партиям	Отклоне- ние от среднего арифме- тическо- го зна- чения	Средневзвешен- ная оценка СКО	Доверительные границы случай- ной составляющей погрешности	Допускае- мое рас- хождение между парал- лельными опреде- лениями
$\bar{X} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \dots + \bar{X}_6}{6}$	$\Delta X = \bar{X}_i - \bar{X} $	$S = \sqrt{\frac{16 \sum_{i=1}^6 s_i^2}{16}}$	$\xi = t \frac{S_{\bar{X}}}{\sqrt{n}}$	$d = kS$
I0	II	I2	I3	I4
	+0,001			
	+0,001			
	-0,001			
	-0,001			
	-0,002			
	+0,001			

I	2	3	4	5	6	7	8	9
		I	0,009		-0,001	0,000001		
I	7	2	0,006	0,008	+0,002	0,000004	0,000005	0,0000025
		3	0,008		0,000	-		
<hr/>								
		I	0,011		-0,001	0,000001		
I	8	2	0,010	0,010	0,000	-	0,000005	0,0000025
		3	0,008		+0,002	0,000004		
<hr/>								
		I	0,010		0,000	-		
2	I	2	0,011	0,010	-0,001	0,000001	0,000002	0,000001
		3	0,009		+0,001	0,000001		
<hr/>								
		I	0,006		+0,001	0,000001		
2	2	2	0,007	0,007	0,000	-	0,000002	0,000001
		3	0,008		-0,001	0,000001		
<hr/>								
		I	0,008		0,000	-		
2	3	2	0,010	0,008	-0,002	0,000004	0,000005	0,0000025
		3	0,007		+0,001	0,000001		
<hr/>								
		I	0,010		-0,002	0,000004		
2	4	2	0,007	0,008	+0,001	0,000001	0,000005	0,0000025
		3	0,008		0,000	-		
<hr/>								
		I	0,007		0,000	-		
2	5	2	0,006	0,007	+0,001	0,000001	0,000002	0,000001
		3	0,008		-0,001	0,000001		
<hr/>								
		I	0,006		+0,001	0,000001		
2	6	2	0,008	0,007	-0,001	0,000001	0,000003	0,0000015
		3	0,008		-0,001	0,000001		

I0	II	I2	I3	I4
			$\varepsilon = \frac{0,0015 \cdot 100}{0,008} =$	
	0,000		$= 18,07 \%$	
0,008				
<hr/>				
	+0,002			
<hr/>				
	+0,002			
<hr/>				
	-0,001			
<hr/>				
	0,000			
<hr/>				
	0,000			
<hr/>				
	-0,001			
<hr/>				
	-0,001			

Значения β для числа наблюдений
 (параллельных определений) n
 и уровня значимости $\alpha = 0,05$ ($\alpha = 1 - P$)

n	β при $\alpha = 0,05$
3	1,15
4	1,46
5	1,67
6	1,82
7	1,94
8	2,03
9	2,11
10	2,18
11	2,23
12	2,29
13	2,33
14	2,37
15	2,41
16	2,44
17	2,48
18	2,50
19	2,53
20	2,56

Значения g_{\max} для числа проб m
 в зависимости от числа параллельных определений
 в каждой пробе при $\alpha = 0,01$

m	n					
	2	3	4	5	6	7
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,6761	0,6410
5	0,9279	0,7885	0,6957	0,6329	0,5875	0,5531
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308
12	0,6528	0,4751	0,3919	0,3428	0,3099	0,2861
15	0,5747	0,4069	0,3317	0,2882	0,2593	0,2386
20	0,4799	0,3297	0,2654	0,2288	0,2048	0,1877
24	0,4247	0,2871	0,2295	0,1970	0,1759	0,1608
30	0,3632	0,2412	0,1913	0,1635	0,1454	0,1327
40	0,2940	0,1915	0,1508	0,1281	0,1135	0,1033
60	0,2151	0,1371	0,1069	0,0902	0,0796	0,0722
120	0,1225	0,0759	0,0585	0,0489	0,0429	0,0387
∞	0	0	0	0	0	0

Значения ξ_{\max} для числа проб m в зависимости от числа

m						
	2	3	4	5	6	7
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534
3	9669	8709	7977	7457	7071	6771
4	9065	7679	6841	6287	5895	5598
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5440	0,5063	0,4783
6	7808	6161	5321	4803	4447	4184
7	7271	5612	4800	4307	3974	3726
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362
9	6385	4775	4027	3584	3286	3067
10	6020	4450	3733	3311	3029	2823
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439
15	4709	3346	2758	2419	2195	2034
20	3894	2705	2205	1921	1735	1602
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374
30	2929	1980	1593	1377	1237	1137
40	2370	1576	1259	1082	0968	0887
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623
120	0998	0632	0495	0419	0371	0337
∞	0000	0000	0000	0000	0000	0000

параллельных определений в каждой пробе при $\alpha = 0,05$

n								
	8	9	10	11	12	13	14	15
0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341	0,6602	0,5813	0,5000	
6530	6333	6167	6025	5466	4748	4031	3333	
5365	5175	5017	4884	4366	3720	3093	2500	
0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066	0,2513	0,2000	
3980	3817	3682	3568	3135	2612	2119	1667	
3535	3384	3259	3154	2756	2278	1833	1429	
0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,1616	0,1250	
2901	2768	2659	2568	2226	1820	1446	1111	
2666	2541	2439	2353	2032	1655	1308	1000	
0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403	0,1100	0,0833	
1911	1815	1736	1671	1429	1144	0889	0667	
1501	1422	1357	1303	1108	0879	0675	0500	
0,1286	0,1216	0,1160	0,1113	0,0942	0,0743	0,0567	0,0417	
1061	1002	0958	0921	0771	0604	0457	0333	
0827	0780	0745	0713	0595	0462	0347	0250	
0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316	0,0234	0,0167	
0312	0292	0279	0266	0218	0165	0120	0083	
0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	

Проверка однородности дисперсий
при разном числе определений в каждой пробе

1. Для каждой пробы находим среднее арифметическое результатов из n_1 определений $\bar{X}_1 = \frac{\sum_{j=1}^{n_1} X_{1j}}{n_1}$ и оценку среднего квадратического отклонения

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_1} (X_{1j} - \bar{X}_1)^2}{n_1 - 1}}$$

и составляем таблицу, аналогичную приведенной в приложении 3.

2. Проверяем дисперсии S_1^2 на однородность:

в случае только двух групп определений - по критерию Фишера,

в случае любого количества групп - по критерию Бартлета или Кохрена.

2.1. Критерий Фишера. Два ряда наблюдений, имеющих соответственно f_1 и f_2 степеней свободы и дисперсии S_1^2 и S_2^2 , проверяются по критерию Фишера:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{S_1^2}{S_2^2},$$

причем в числителе всегда записывается большая из дисперсий, а в знаменателе - меньшая.

$F_{\text{эксп}}$, найденное из экспериментальных данных, сравнивается с $F_{\text{табл}}$ (табл. I) при выбранном уровне значимости.

Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$ для уровня значимости $\alpha = 0,05$, то гипотеза принимается.

Число степеней свободы f_1 , соответствующее большей оценке S_1^2 , определяет столбец таблицы, а число f_2 , соответствующее меньшей оценке S_2^2 , определяет строку таблицы.

Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$ при $\alpha = 0,01$ и $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ при $\alpha = 0,05$, то гипотеза об однородности сомнительна. В этом случае

либо принимают гипотезу, либо дополнительно набирают экспериментальные данные.

Если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ при $\alpha = 0,01$, гипотеза отвергается.

2.2. Критерий Бартлета применяется для оценки однородности нескольких дисперсий $s_1^2, s_2^2, s_3^2, \dots, s_m^2$ с разным числом степеней свободы $f_1 \neq f_2 \neq f_3 \neq \dots \neq f_m$, но $f_1 > 2$.

Вычисляется отношение $\frac{B}{C}$, где

$$B = 2,303 \left(f \lg S^2 - \sum_{i=1}^m f_i \lg s_i^2 \right),$$

$$C = 1 + \frac{1}{3(m-1)} \left(\sum_{i=1}^m \frac{1}{f_i} - \frac{1}{f} \right),$$

$$f = \sum_{i=1}^m f_i,$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^m f_i s_i^2}{f},$$

и сравнивается с табулированным значением χ^2 (табл. 2) при выбранном уровне значимости.

Если $\frac{B}{C} < \chi_{\text{табл}}^2$, то гипотеза об однородности принимается.

Таблица I к приложению 6

Значения $F(f_1, f_2)$ при разных значениях α

f_2	f_1					
	I	2	3	4	5	6
$\alpha = 0,001$						
I	4052,2	4999,5	5403,3	5624,6	5763,7	5859,0
2	98,503	99,000	99,166	99,249	99,299	99,332
3	34,116	30,817	29,457	28,710	28,237	27,911
4	21,198	18,000	16,694	15,977	15,522	15,207
5	16,258	13,274	12,060	11,392	10,967	10,672
6	13,745	10,925	9,780	9,148	8,746	8,466
7	12,246	9,547	8,451	7,847	7,460	7,191
8	11,259	8,649	7,591	7,006	6,632	6,371
9	10,561	8,022	6,992	6,422	6,057	5,802
10	10,044	7,559	6,552	5,994	5,636	5,386
11	9,646	7,206	6,217	5,668	5,316	5,069
12	9,330	6,927	5,953	5,412	5,064	4,821
13	9,074	6,701	5,739	5,205	4,862	4,620
14	8,862	6,515	5,564	5,035	4,695	4,456
15	8,683	6,359	5,417	4,893	4,556	4,318
16	8,531	6,226	5,292	4,773	4,437	4,202
17	8,400	6,112	5,185	4,669	4,336	4,102
18	8,285	6,013	5,092	4,579	4,248	4,015
19	8,185	5,926	5,010	4,500	4,171	3,939
20	8,096	5,849	4,938	4,431	4,103	3,871
21	8,017	5,780	4,874	4,369	4,042	3,812
22	7,945	5,719	4,817	4,313	3,988	3,758
23	7,881	5,664	4,765	4,264	3,939	3,710
24	7,823	5,614	4,718	4,218	3,895	3,667
25	7,770	5,568	4,676	4,177	3,855	3,627
26	7,721	5,526	4,637	4,140	3,818	3,591
27	7,677	5,488	4,601	4,106	3,785	3,558
28	7,636	5,453	4,568	4,074	3,754	3,528
29	7,598	5,421	4,538	4,045	3,725	3,500
30	7,563	5,390	4,510	4,018	3,699	3,474
40	7,314	5,179	4,313	3,828	3,514	3,291
60	7,077	4,977	4,126	3,649	3,339	3,119
120	6,851	4,787	3,949	3,480	3,174	2,956
∞	6,635	4,605	3,782	3,319	3,017	2,802

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1					
	7	8	9	10	12	15
$\alpha = 0,001$						
I	5928,3	5981,1	6022,5	6055,8	6106,3	6157,3
2	99,356	99,374	99,388	99,399	99,416	99,432
3	27,672	27,489	27,345	27,229	27,052	26,872
4	14,976	14,799	14,659	14,546	14,374	14,198
5	10,456	10,289	10,158	10,051	9,888	9,722
6	8,260	8,102	7,976	7,874	7,718	7,559
7	6,993	6,840	6,719	6,620	6,469	6,314
8	6,178	6,029	5,911	5,814	5,667	5,515
9	5,613	5,467	5,351	5,257	5,111	4,962
10	5,200	5,057	4,942	4,849	4,706	4,558
11	4,886	4,745	4,632	4,539	4,397	4,251
12	4,640	4,499	4,388	4,296	4,155	4,010
13	4,441	4,302	4,191	4,100	3,960	3,815
14	4,278	4,140	4,030	3,939	3,800	3,656
15	4,142	4,005	3,895	3,805	3,666	3,522
16	4,026	3,890	3,780	3,691	3,553	3,409
17	3,927	3,791	3,682	3,593	3,455	3,312
18	3,841	3,705	3,597	3,508	3,371	3,227
19	3,765	3,631	3,523	3,434	3,297	3,153
20	3,699	3,564	3,457	3,368	3,231	3,088
21	3,640	3,506	3,398	3,310	3,173	3,030
22	3,587	3,453	3,346	3,258	3,121	2,978
23	3,539	3,406	3,299	3,211	3,074	2,931
24	3,496	3,363	3,256	3,168	3,032	2,889
25	3,457	3,324	3,217	3,129	2,993	2,850
26	3,421	3,288	3,182	3,094	2,958	2,815
27	3,388	3,256	3,149	3,062	2,926	2,783
28	3,358	3,226	3,120	3,032	2,896	2,753
29	3,330	3,198	3,092	3,005	2,869	2,726
30	3,305	3,173	3,067	2,979	2,843	2,700
40	3,124	2,993	2,888	2,801	2,665	2,522
60	2,953	2,823	2,719	2,632	2,496	2,352
120	2,792	2,663	2,559	2,472	2,336	2,192
∞	2,639	2,511	2,407	2,321	2,185	2,039

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1						
	20	24	30	40	50	120	∞
$\alpha = 0,001$							
1	6208,7	6234,6	6260,7	6286,8	6313,0	6339,4	6366,0
2	99,449	99,458	99,466	99,474	99,483	99,491	99,499
3	26,690	26,598	26,505	26,411	26,316	26,221	26,125
4	14,020	13,929	13,838	13,745	13,652	13,558	13,463
5	9,553	9,467	9,379	9,291	9,202	9,112	9,020
6	7,396	7,313	7,229	7,143	7,057	6,969	6,880
7	6,155	6,074	5,992	5,908	5,824	5,737	5,650
8	5,359	5,279	5,198	5,116	5,032	4,946	4,859
9	4,808	4,729	4,649	4,567	4,483	4,398	4,311
10	4,405	4,327	4,247	4,165	4,082	3,997	3,909
11	4,099	4,021	3,941	3,860	3,776	3,690	3,603
12	3,858	3,781	3,701	3,619	3,536	3,449	3,361
13	3,665	3,587	3,507	3,425	3,341	3,255	3,165
14	3,505	3,427	3,348	3,266	3,181	3,094	3,004
15	3,372	3,294	3,214	3,132	3,047	2,960	2,868
16	3,259	3,181	3,101	3,018	2,933	2,845	2,753
17	3,162	3,084	3,003	2,921	2,835	2,746	2,653
18	3,077	2,999	2,919	2,835	2,749	2,660	2,566
19	3,003	2,925	2,844	2,761	2,674	2,584	2,489
20	2,938	2,859	2,779	2,695	2,608	2,517	2,421
21	2,880	2,801	2,720	2,636	2,548	2,457	2,360
22	2,827	2,749	2,668	2,583	2,495	2,403	2,306
23	2,781	2,702	2,620	2,536	2,447	2,354	2,256
24	2,738	2,659	2,577	2,492	2,404	2,310	2,211
25	2,699	2,620	2,538	2,453	2,364	2,270	2,169
26	2,664	2,585	2,503	2,417	2,327	2,233	2,132
27	2,632	2,552	2,470	2,384	2,294	2,198	2,097
28	2,602	2,522	2,440	2,354	2,263	2,167	2,064
29	2,574	2,495	2,412	2,325	2,234	2,138	2,034
30	2,549	2,469	2,386	2,299	2,208	2,111	2,006
40	2,369	2,288	2,203	2,114	2,019	1,917	1,805
60	2,198	2,115	2,028	1,936	1,836	1,726	1,601
120	2,035	1,950	1,860	1,763	1,656	1,533	1,381
∞	1,878	1,791	1,696	1,592	1,473	1,325	1,000

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1					
	I	2	3	4	5	6
	$\alpha = 0,05$					
I	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,014	8,941
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163
5	6,608	5,786	5,410	5,192	5,050	4,950
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581
9	5,117	4,257	3,863	3,633	3,482	3,374
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,791
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599
21	4,325	3,467	3,073	2,840	2,685	2,573
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,450	2,336
60	4,001	3,150	2,758	2,525	2,368	2,254
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175
∞	3,842	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1					
	7	8	9	10	12	15
$\alpha = 0,05$						
1	236,77	238,88	240,54	241,88	243,91	245,95
2	19,353	19,371	19,385	19,396	19,413	19,429
3	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703
4	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858
5	4,876	4,818	4,773	4,735	4,678	4,619
6	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938
7	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511
8	3,501	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218
9	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006
10	3,136	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845
11	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719
12	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617
13	2,832	2,767	2,714	2,671	2,604	2,533
14	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463
15	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,404
16	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352
17	2,614	2,548	2,494	2,450	2,381	2,308
18	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269
19	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234
20	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203
21	2,488	2,421	2,366	2,321	2,250	2,176
22	2,464	2,397	2,342	2,297	2,226	2,151
23	2,442	2,375	2,320	2,275	2,204	2,128
24	2,423	2,355	2,300	2,255	2,183	2,108
25	2,405	2,337	2,282	2,237	2,165	2,089
26	2,388	2,321	2,266	2,220	2,148	2,072
27	2,373	2,305	2,250	2,204	2,132	2,056
28	2,359	2,291	2,236	2,190	2,118	2,041
29	2,346	2,278	2,223	2,177	2,105	2,028
30	2,334	2,266	2,211	2,165	2,092	2,015
40	2,249	2,180	2,124	2,077	2,004	1,925
60	2,167	2,097	2,040	1,993	1,917	1,836
120	2,087	2,016	1,959	1,911	1,834	1,751
∞	2,010	1,938	1,880	1,831	1,752	1,666

Окончание табл. I к приложению 6

f_2	f_1						
	20	24	30	40	60	120	∞
$\alpha = 0,05$							
I	248,01	249,05	250,09	251,14	252,20	253,25	254,32
2	19,446	19,454	19,462	19,471	19,479	19,487	19,496
3	8,660	8,639	8,617	8,594	8,572	8,549	8,527
4	5,803	5,774	5,746	5,717	5,688	5,658	5,628
5	4,558	4,527	4,496	4,464	4,431	4,398	4,365
6	3,874	3,842	3,808	3,774	3,740	3,705	3,669
7	3,445	3,411	3,376	3,340	3,304	3,267	3,230
8	3,150	3,115	3,079	3,043	3,005	2,967	2,928
9	2,937	2,901	2,864	2,826	2,787	2,748	2,707
10	2,774	2,737	2,700	2,661	2,621	2,580	2,538
11	2,646	2,609	2,571	2,531	2,490	2,448	2,405
12	2,544	2,506	2,466	2,426	2,384	2,341	2,296
13	2,459	2,420	2,380	2,339	2,297	2,252	2,206
14	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223	2,178	2,131
15	2,328	2,288	2,247	2,204	2,160	2,114	2,066
16	2,276	2,235	2,194	2,151	2,106	2,059	2,010
17	2,230	2,190	2,148	2,104	2,058	2,011	1,960
18	2,191	2,150	2,107	2,063	2,017	1,968	1,917
19	2,156	2,114	2,071	2,026	1,980	1,930	1,878
20	2,124	2,083	2,039	1,994	1,946	1,896	1,843
21	2,096	2,054	2,010	1,965	1,917	1,866	1,812
22	2,071	2,028	1,984	1,938	1,890	1,838	1,783
23	2,048	2,005	1,961	1,914	1,865	1,813	1,757
24	2,027	1,984	1,939	1,892	1,842	1,790	1,733
25	2,008	1,964	1,919	1,872	1,822	1,768	1,711
26	1,990	1,946	1,901	1,853	1,803	1,749	1,691
27	1,974	1,930	1,884	1,836	1,785	1,731	1,672
28	1,959	1,915	1,869	1,820	1,769	1,714	1,654
29	1,945	1,901	1,854	1,806	1,754	1,698	1,638
30	1,932	1,887	1,841	1,792	1,740	1,684	1,622
40	1,839	1,793	1,744	1,693	1,637	1,577	1,509
60	1,748	1,700	1,649	1,594	1,534	1,467	1,389
120	1,659	1,608	1,554	1,495	1,429	1,352	1,254
∞	1,571	1,517	1,459	1,394	1,318	1,221	1,000

Таблица 2 к приложению 6

Значения χ^2_{α} в зависимости от числа степеней свободы
при $\alpha = 0,05$

χ^2	f	χ^2	f	χ^2	f
3,84	I	32,7	2I	56,9	4I
5,99	2	33,9	22	58,1	42
7,82	3	35,2	23	59,3	43
9,49	4	36,4	24	60,5	44
II, I	5	37,7	25	6I,7	45
I2,6	6	38,9	26	62,8	46
I4,1	7	40,1	27	64,0	47
I5,5	8	4I,3	28	65,2	48
I6,9	9	42,6	29	66,3	49
I8,3	IO	43,8	30	67,5	50
I9,7	II	45,0	3I	68,7	5I
2I,0	I2	46,2	32	69,8	52
22,4	I3	47,4	33	7I,0	53
23,7	I4	48,6	34	72,2	54
25,0	I5	49,8	35	73,3	55
26,3	I6	5I,0	36	74,5	56
27,6	I7	52,2	37	75,6	57
28,9	I8	53,4	38	76,8	58
30, I	I9	54,6	39	77,9	59
3I,4	20	55,8	40	79, I	60
-	-	-	-	85,0	70
-	-	-	-	IO6,6	80
-	-	-	-	II3, I	90
-	-	-	-	I24,3	IO0

t-параметр распределения Стьюдента
(для двухсторонней доверительной вероятности)

$f = \sum_{i=1}^m f_i$	t при p = 0,95
I	12,706
2	4,303
3	3,182
4	2,776
5	2,571
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
10	2,228
11	2,201
12	2,179
13	2,160
14	2,145
15	2,131
16	2,120
17	2,110
18	2,101
19	2,093
20	2,086
21	2,080
22	2,074
23	2,069
24	2,064
25	2,060
∞	1,965

Значения k в зависимости от числа степеней

f	n_a								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	17,969	26,98	32,82	37,08	40,41	43,12	45,40	47,36	49,07
2	6,085	8,33	9,80	10,88	11,74	12,44	13,03	13,54	13,99
3	4,501	5,91	6,82	7,50	8,04	8,48	8,85	9,18	9,46
4	3,926	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83
5	3,635	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99
6	3,460	4,34	4,90	5,30	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49
7	3,344	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
8	3,261	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
9	3,199	3,95	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
10	3,151	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30	5,46	5,60
11	3,10	3,82	4,26	4,57	4,82	-	-	-	-
12	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	-	-	-	-
13	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	-	-	-	-
14	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	-	-	-	-
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,60	-	-	-	-
16	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	-	-	-	-
17	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	-	-	-	-
18	2,97	3,61	4,00	4,28	4,49	-	-	-	-
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	-	-	-	-
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	-	-	-	-
24	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	-	-	-	-
30	2,89	3,49	3,84	4,10	4,30	-	-	-	-
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	-	-	-	-
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	-	-	-	-
120	2,80	3,36	3,69	3,92	4,10	-	-	-	-
∞	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	-	-	-	-

Расчет суммарной погрешности результата анализа при определении концентрации продукта гравиметрическим методом.

Условия выполнения измерений нормальные, мешающие компоненты отсутствуют.

Процедуру определения массовой доли продукта можно разделить на ряд стадий:

1. Отбор пробы продукта определенного объема.

2. Выпаривание пробы продукта, высушивание остатка до постоянной массы.

3. Определение массы сухого продукта по разности масс чашки с продуктом и пустой.

На этих стадиях анализа следует учесть следующие систематические погрешности:

1. Погрешность измерения объема при отборе пробы пипеткой -

$$e_v = \frac{e_{v'} \cdot 100}{v},$$

где e_v - погрешность измерения объема, %;

$e_{v'}$ - погрешность пипетки по ГОСТ 20292-74, мл;

v - объем пробы, мл.

2. Погрешность измерения массы продукта - e_m , которая складывается из следующих составляющих:

а) погрешности определения массы (взвешивания), которая составляет две цены деления;

б) погрешности накладных гирь, применяемых при измерении массы пробы (по ГОСТ 7328-79).

При этом учитывают неисключенные систематические погрешности только сменных гирь, так как неисключенные систематические погрешности накладных гирь, оставшихся на весах при первом и втором взвешивании, релятивизируются. Также релятивизируется погрешность от неравноплечести весов, если масса навески на порядок и более меньше массы бюксы. В этом случае при определении массы пустой бюксы и массы бюксы с продуктом размер погрешности неравноплечести не изменится.

1. Погрешность объема при отборе пробы пипеткой (исполнение 2, ГОСТ 20292-74) вместимостью 10 мл:

$$\theta_{об} = \frac{0,04 \cdot 100}{10} = 0,4 \%$$

2. Масса остатка $1,22 \cdot 10^{-4}$ г (масса измерена на весах сценой деления $1 \cdot 10^{-5}$ г).

$$\theta = \frac{\sqrt{2} \cdot 2 \cdot 1 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{1,22 \cdot 10^{-4}} = 23 \%$$

Примечания: 1. Погрешность сменных гирь релятивизуется.

2. Коэффициент $\sqrt{2}$ учитывает взвешивание тары и тары с навеской.

Неисключенная систематическая составляющая погрешности рассчитывается по формуле

$$\theta = k \sqrt{\sum_{r=1}^{m_c} \theta_r^2}$$

где $k = 1,1$ при $P = 0,95$;

m_c - число составляющих неисключенной систематической погрешности.

$$\theta = 1,1 \sqrt{0,4^2 + 23^2} = 25 \%$$

Случайная составляющая погрешности результата анализа рассчитывается в соответствии с разделом 4 настоящих МУ. В результате

$$\frac{s}{\bar{x}} = 1,75 \%$$

Расчет суммарной погрешности результата анализа проводится в соответствии с ГОСТ 8.207-76. Отсюда

$$\frac{\theta}{\frac{s}{\bar{x}}} = \frac{25}{1,75} = 13,1 > 8 \text{ и } \Delta = \theta = 25 \%$$

С учетом округления результатов по приложению II МУ доверительные границы относительной погрешности результата анализа составляют $\pm 25 \%$ при доверительной вероятности 0,95.

Расчет систематической составляющей погрешности методики,
в которой используется индивидуальная градуировка

В качестве примера рассматривается фотоколориметрический метод. Условия проведения анализа нормальные. Мешающие компоненты отсутствуют.

При проведении анализа возможны следующие неисклеченные систематические погрешности:

погрешность при приготовлении градуировочных растворов (погрешность определения массы, объема с помощью мерной колбы или пипетки, "реактивная" погрешность);

погрешность аппроксимации (построения) градуировочного графика;

погрешность при проведении анализа (погрешность при определении массы, объема проб).

Тогда граница неисклеченной составляющей погрешности результата анализа рассчитывается по формуле

$$\theta = 1,1 \sqrt{\sum \theta_{\mu}^2 + \theta_{гр}^2},$$

где $\sum \theta_{\mu}^2$ - сумма неисклеченных погрешностей при приготовлении растворов для построения градуировочного графика и проведении анализа (погрешность определения массы пробы, объемов мерных колб, пипеток);

$\theta_{гр}^2 = 3s_{\bar{y}_1}^2$ - погрешность построения градуировочного графика или погрешность аппроксимации, рассчитываемая статистически по методу наименьших квадратов.

Для расчета погрешности аппроксимации необходимые экспериментальные данные группируют в табл. I.

Таблица к приложению 10

Данные для расчета погрешности аппроксимации

№ п.п.	x_i	y_{ij}	\bar{y}_i	x_i^2	$x_i \bar{y}_i$	$(y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	s_i^2	v_i	$(\bar{y}_i - \bar{y}_1)^2$	v_i'	$(\bar{y}_i - \bar{y}_1')^2$
I	0,005	0,055	0,052	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$63 \cdot 10^{-6}$	0,049	$9 \cdot 10^{-6}$	0,060	$64 \cdot 10^{-6}$
		0,043				$81 \cdot 10^{-6}$					
2	0,01	0,116	0,109	$1 \cdot 10^{-4}$	$109 \cdot 10^{-5}$	$49 \cdot 10^{-6}$	$229,5 \cdot 10^{-6}$	0,110	$1 \cdot 10^{-6}$	0,119	$100 \cdot 10^{-6}$
		0,120				$121 \cdot 10^{-6}$					
3	0,03	0,362	0,349	$9 \cdot 10^{-4}$	$1047 \cdot 10^{-5}$	$169 \cdot 10^{-6}$	$169,5 \cdot 10^{-6}$	0,354	$25 \cdot 10^{-6}$	0,357	$64 \cdot 10^{-6}$
		0,336				$169 \cdot 10^{-6}$					
4	0,05	0,600	0,600	$25 \cdot 10^{-4}$	$3000 \cdot 10^{-5}$	0	0	0,598	$4 \cdot 10^{-6}$	0,595	$25 \cdot 10^{-6}$
		0,600				0					
Σ	0,095		1,110	$32,25 \cdot 10^{-4}$	$4182 \cdot 10^{-5}$		$462 \cdot 10^{-6}$		$39 \cdot 10^{-6}$		$253 \cdot 10^{-6}$

По данным таблицы проводят вычисления:

I. Рассчитывают параметры а и б:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m X_i^2 \sum_{i=1}^m \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^m X_i \sum_{i=1}^m (X_i \bar{Y}_i)}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2} =$$

$$= \frac{35,25 \cdot 10^{-4} \cdot 1,110 - 4182 \cdot 10^{-5} \cdot 0,095}{4 \cdot 35,25 \cdot 10^{-4} - (0,095)^2} = -0,012;$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m X_i \bar{Y}_i - \sum_{i=1}^m X_i \sum_{i=1}^m \bar{Y}_i}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2} =$$

$$= \frac{4 \cdot 4182 \cdot 10^{-5} - 0,095 \cdot 1,110}{4 \cdot 35,25 \cdot 10^{-4} - (0,095)^2} = 12,2.$$

После подстановки вычисленных значений а и б получают искомое уравнение прямой: $Y_i = a + bX_i$ (см. табл.).

2. Находят дисперсию S_0^2 :

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (\bar{Y}_i - Y_i)^2}{m - 2} = \frac{39 \cdot 10^{-6}}{4 - 2} = 19,5 \cdot 10^{-6}.$$

3. Находят дисперсии S_a^2, S_b^2 :

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum_{i=1}^m X_i^2}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2} = \frac{19,5 \cdot 10^{-6} \cdot 35,25 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 35,25 \cdot 10^{-4} - (0,095)^2} =$$

$$= 13,54 \cdot 10^{-6};$$

$$S_b^2 = 3,68 \cdot 10^{-3};$$

$$s_b^2 = \frac{ms_0^2}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - (\sum_{i=1}^m X_i)^2} = \frac{4 \cdot 19,5 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot 35,25 \cdot 10^{-4} - (0,095)^2} =$$

$$= 1,53 \cdot 10^{-2};$$

$$s_b = 0,124.$$

4. Проверяют значимость коэффициента а:

$$t_a = \frac{a}{s_a} = \frac{0,012}{3,68 \cdot 10^{-3}} = 3,26; \quad t_{\text{табл}} = 4,303 \quad (f = 2).$$

Коэффициент а незначим и уравнение градуировочной прямой принимает вид: $Y'_1 = b' X_1$.

Рассчитывают параметр b:

$$b' = \frac{\sum_{i=1}^m X_i \bar{Y}_i}{\sum_{i=1}^m X_i^2} = \frac{4182 \cdot 10^{-5}}{35,25 \cdot 10^{-4}} = 11,9.$$

5. Проверяют гипотезу линейности:

а) рассчитывают $s_{\text{ср}}^2$ - дисперсию "разброса средних значений":

$$s_{\text{ср}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m n_i (\bar{Y}_i - Y'_1)^2}{m - 1} = \frac{3 \cdot 253 \cdot 10^{-6}}{3} = 253 \cdot 10^{-6};$$

б) рассчитывают $s_{\text{вн.пар}}^2$ - дисперсию "разброса внутри параллельных определений".

Предварительно проверяют однородность дисперсий s_i^2 по критерию Кохрена (по п. 4.3.2.1 МУ):

$$g_{\text{max}} = \frac{229,5 \cdot 10^{-6}}{462 \cdot 10^{-6}} = 0,05; \quad g_{\text{табл}} = 0,77.$$

Дисперсии однородны.

$$s_{\text{вн.пар}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{m} = \frac{462 \cdot 10^{-6}}{4} = 115,5 \cdot 10^{-6};$$

$$F_{\text{экоп}} = \frac{s_{\text{ср}}^2}{s_{\text{вн. пар}}^2} = \frac{253 \cdot 10^{-6}}{115,5 \cdot 10^{-6}} = 2,2;$$

$$F_{\text{табл}} = 4,07 (r_1 = 3, r_2 = 8).$$

Гипотеза линейности принимается.

6. Рассчитывают среднее квадратическое отклонение погрешности аппроксимации:

$$s_{Y_1} = \sqrt{s_0^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(X_i - \bar{X})^2}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2} \right]}; \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m};$$

$$s_{0,052} = \sqrt{19,5 \cdot 10^{-6} \left[\frac{1}{4} + \frac{4(0,005 - 0,0238)^2}{4 \cdot 35,25 \cdot 10^{-4} - (0,095)^2} \right]} = 3,2 \cdot 10^{-3};$$

$$s_{0,109} = 2,79 \cdot 10^{-3};$$

$$s_{0,349} = 2,34 \cdot 10^{-3};$$

$$s_{0,600} = 3,93 \cdot 10^{-3}.$$

7. Рассчитывают неисключенную систематическую погрешность результата анализа:

$$\theta_{0,052} = 1,1 \sqrt{5,1^2 + 3 \left[\frac{(3,2 \cdot 10^{-3} \cdot 100)}{0,052} \right]^2} = 13,0 \%,$$

где 5,1 % - неисключенная систематическая погрешность на стадиях подготовки и проведения анализа;

$$\theta_{0,109} = 7,5 \%;$$

$$\theta_{0,349} = 5,8 \%;$$

$$\theta_{0,600} = 5,7 \%.$$

8. Рассчитывают отношение $\frac{\theta}{s_{\bar{X}}}$ и Δ для каждой концентрации по п. 4.5 МУ.

Правила округления погрешностей
и результатов измерения

Погрешность результата измерения следует выражать не более чем двумя значащими цифрами. Две значащих цифры следует удерживать, если погрешность выражена числом с цифрой старшего разряда, равной или меньшей 3.

Промежуточные вычисления при обработке наблюдений следует выполнять с таким числом цифр, чтобы погрешности вычислений не могли исказить последнюю значащую цифру результата более чем на половину единицы последнего разряда. Для этого число цифр в результатах расчетов обычно должно быть на единицу или две больше, чем в окончательном результате.

Погрешности при промежуточных вычислениях выражают не более чем тремя значащими цифрами.

Разряды последней цифры результата измерения и последней значащей цифры погрешности должны соответствовать друг другу.

Например:	Правильно	Неправильно
Погрешность термометра не более ± 1 °C	(20 ± 1) °C или 20 °C ± 1 °C	$(20,0 \pm 1)$ °C или $20,0$ °C ± 1 °C
Абсолютное значение по- грешности результата анализа не более $\pm 0,35$ %	$(99,00 \pm 0,35)$ % или $99,00$ % $\pm 0,35$ %	$(99,0 \pm 0,35)$ % или $99,0$ % $\pm 0,35$ %

Правила, которыми рекомендуется пользоваться при округлении результатов:

1. Округлять результат измерения следует так, чтобы он оканчивался цифрой того же разряда, что и последняя значащая цифра погрешности, например: число 25,36241 при погрешности $\pm 0,002$ следует округлять до 25,362.

2. Если первая (слева направо) из заменяемых нулями или отбрасываемых цифр меньше 5, то оставшиеся цифры не изменяют. Лишние цифры в целых числах заменяют нулями, а в десятичных дробях отбрасывают. Округление предпочтительнее провести с применением степенного множителя или соответствующей кратной единицы физической величины согласно требованиям ГОСТ 8.417-81 (СТ СЭВ 1052-78).

Например: 1) при сохранении четырех значащих цифр число 472435 должно быть округлено до 472400 или $4724 \cdot 10^2$,

2) 472435 Па - до 4724 гПа,

3) число 384,435 до 384,4.

3. Если первая из заменяемых нулями или отбрасываемых цифр больше или равна 5, то последнюю оставляемую цифру увеличивают на единицу.

Например: при сохранении трех значащих цифр число 17,58 округляют до 17,6; число 31,251 округляют до 31,3.

Округление числовых значений величин от первого, второго, третьего и т.д. десятичного знака для различных марок продукции одного названия, как правило, должно быть одинаковым:

Правильно

1,50; 1,75; 2,00

Неправильно

1,5; 1,75; 2

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. ГОСТ 8.010-72. "ГСИ. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений".
2. ГОСТ 8.011-72. "ГСИ. Показатели точности измерений и формы представления результатов измерений".
3. ГОСТ 8.207-76. "ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения".
4. ГОСТ 12.1.016-79. "ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ".
5. ГОСТ 1.5-68. "ГСС. Построение, содержание и изложение стандартов".
6. ГОСТ 16263-70. "ГСИ. Метрология. Термины и определения".
7. Термины и определения. - ЖАХ, 1975, т. XXX.
8. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: ЛГХ, 1977.
9. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978.
10. ГОСТ 11.002-73. "Прикладная статистика. Правила оценки аномальности результатов наблюдений".
11. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях/ ВНИИМ им. Д. И. Менделеева: Тр. метрологических ин-тов СССР, вып. 134 (194). М.: Изд-во стандартов.
12. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960.
13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969.
14. Пустыльник Е. М. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.
15. Закс Л. М. Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976.
16. СТ СЭВ 543-77. "Числа. Правила записи и округления".
17. Чарыков А. К., Столяров К. П. Представление результатов химического анализа и аттестация аналитических методик: Вестн. ЛГУ, 1981, № 10, с. 115-121.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Общие положения	5
2. Номенклатура нормируемых показателей точности измерений в методиках выполнения измерений	7
3. Формы представления показателей точности измерений в методиках выполнения измерений	9
4. Методы оценки показателей точности измерений в методиках выполнения измерений	11
Приложения:	
1. Основные термины и определения	27
2. Основные условные обозначения	30
3. Пример представления экспериментальных данных	32
4. Значения β для числа наблюдений (параллельных определений) n и уровня значимости $\alpha = 0,05$ ($\alpha = 1 - P$)	38
5. Значения g_{max} для числа проб m в зависимости от числа параллельных определений в каждой пробе при $\alpha = 0,01$ и $0,05$	39
6. Проверка однородности дисперсий при разном числе определений в каждой пробе	42
Таблица 1	44
Таблица 2	50
7. t -параметр распределения Стьюдента (для двухсторонней доверительной вероятности)	51
8. Значения k в зависимости от числа степеней свободы и числа параллельных определений	52
9. Расчет суммарной погрешности результата анализа при определении концентрации продукта гравиметрическим методом	54
10. Расчет систематической составляющей погрешности методики, в которой используется индивидуальная градуировка	56
Таблица	57
II. Правила округления погрешностей и результатов измерения	61
Литература	63

Ответственный за выпуск В. А. Самойлов
Редактор И. Н. Белокур
Технический редактор Н. Н. Васюкова
Корректор Э. Н. Васильева

БЫ 06804. Подписано к печати 21.08.85. Формат 60x84 1/16.
Усл.печ.л. 3,72. Уч.-изд.л. 3,05. Заказ № 327. Тираж 1500 экз.
Бесплатно.

Отдел подготовки и издания информационных материалов
Отделения НИИТЭХИМа, г.Черкассы, ул. Шевченко, 205.