ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

МЕТРОЛОГИЯ

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ И АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ГОСТ 27872—88
(СТ СЭВ 5892—87)

Издание официальное

БЗ 7—93

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 620.113:622:006.354 Группа Т80

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

Метрология

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья

Metrology. Reference materials. Methods of production and calibration of reference materials of rocks and mineral raw materials

ОКСТУ 0008

ГОСТ 27872—88

(СТ СЭВ 5892—87)

Дата введения 01.01.89

Настоящий стандарт распространяется на стандартные образцы (далее — СО) состава горных пород и минерального сырья и устанавливает порядок изготовления СО, оценки их однородности, а также порядок проведения аттестационных анализов, статистической обработки аналитических результатов и аттестации содержаний компонентов СО.

1. ПОРЯДОК ИЗГОТОВЛЕНИЯ СО

1.1. Исходным материалом для изготовления СО является геологическая проба, которая должна быть достаточно однородной и иметь состав, характерный для данного типа горной породы или минерального сырья.

1.2. Количество материала геологической пробы должно гарантировать изготовление СО массой не менее 200 кг.

Минимальная масса материала геологической пробы для изготовления СО с повышенным содержанием золота, серебра и других благородных металлов должна быть не менее 500 кг.

Минимальная масса пробы для изготовления СО изотопного состава устанавливается для каждого образца.

1.3. Материал геологической пробы для изготовления СО должен быть тщательно отобран и упакован с целью исключения его случайного загрязнения.

1.4. После оценки пригодности материала геологической пробы для изготовления СО материал пробы дробят, измельчают и гомо-

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1989
© Издательство стандартов, 1994

генизируют. При этом должен быть, по возможности, достигнут гранулометрический состав, при котором 95% массы пробы должно иметь размер зерен менее 0,074 мм и 100% массы — размер зерен менее 0,100 мм.

В отдельных случаях при изготовлении СО (например для обеспечения достаточной однородности СО) допускается использовать только отобранные фракции геологической пробы.

1.5. После гомогенизации и установления достаточной однородности материал пробы расфасовывают. Если материал пробы не соответствует требованиям однородности, проводят дополнительную гомогенизацию и повторную оценку однородности.

1.6. Материал геологической пробы, отобранный для изготовления СО, не должен изменять своего состава под воздействием влаги, кислорода и других веществ. В случае опасности такого изменения следует принимать необходимые меры при упаковке, транспортировании и хранении.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ МАТЕРИАЛА СО

2.1. Исследование однородности материала СО проводят до начала аттестационных анализов.

2.2. Оценку характеристик однородности выполняют для элементов-индикаторов. В качестве элементов-индикаторов выбирают из числа аттестуемых элементы, которые наиболее неравномерно распределены в исходном материале геологической пробы. Элементы-индикаторы должны представлять различные группы элементов.

2.3. Исследование однородности заключается в следующем. От гомогенизированного материала СО случайным образом отбирают m проб ($m \geqslant 20$). В каждой пробе выполняют n определений элемента-индикатора (обычно $n=3-4$). Все определения проводят в одинаковых условиях.

2.4. При определении однородности следует иметь в виду, что результат исследования однородности распределения компонентов зависит от массы навески, взятой для исследования и что разные компоненты в одном и том же материале СО могут иметь различный характер распределения. На практике обычно минимальную представительную навеску устанавливают по компоненту, наиболее неравномерно распределенному в данном материале, за исключением золота и благородных металлов.

2.5. Для определения компонентов при исследовании однородности выбирают, прежде всего, те методы, которые обладают высокой чувствительностью и высокой воспроизводимостью.

При этом

$$\sigma_{r-met} < \sigma_{r-het} < \sigma_{r-max}, \qquad (1)$$

где σ_{r-met} — относительное среднее квадратическое отклонение метода, использованного для исследования однородности;

σ_{r-het} — относительное среднее квадратическое отклонение, вносимое остаточной неоднородностью;

σ_{r-max} — относительное среднее квадратическое отклонение результатов рядовых анализов (табл. 21).

2.6. Остаточная неоднородность СО (S_{r-het}) не должна вносить значимого вклада в ошибку воспроизводимости рядовых методов анализа и ее значение не должно превышать 1/3 относительного среднего квадратического отклонения результатов анализа (σ_{r-an}), полученных аналитическими методами, для исследования которых предназначен СО, т. е.:

$$S_{r-het} \leqslant \frac{1}{3}\sigma_{r-an}. \qquad (2)$$

2.7. Полученные данные об однородности обрабатывают с применением дисперсионного анализа, целью которого является разложение суммарной дисперсии (s^2) на две составляющие:

1) дисперсию между пробами (s_1^2), обусловленную неоднородностью материала;

2) дисперсию внутри проб (s_2^2), обусловленную техникой эксперимента.

Рассчитывают

дисперсию между пробами (s_1^2)

$$s_1^2 = \frac{1}{m-1} \cdot QS_1, \qquad (3)$$

где $QS_1 = n \cdot \sum_j (\overline{x_j} - \overline{\overline{x}})^2 = \frac{1}{n}\left[(\sum_i x_{ji})^2 + (\sum_i x_{2i})^2 + \ldots + (\sum_i x_{mi})^2 - \right.$

$$\left. - \frac{1}{N}(\sum_j \sum_i x_{ji})^2\right]; \qquad (4)$$

дисперсию внутри проб (s_2^2):

$$s_2^2 = \frac{1}{m \cdot (n-1)} \cdot QS_2; \qquad (5)$$

где $QS_2 = \sum_j \sum_i (x_{ji} - \overline{x}_j)^2 = x_{11}^2 + x_{12}^2 + \ldots + x^2{}_{1n} - \frac{1}{n}(\sum_i x_{1i})^2 +$

$$+ x^2{}_{21} + \ldots \frac{1}{n}(\sum_i x_{mi})^2, \qquad (6)$$

суммарную дисперсию (s_1^2)

$$s^2=\frac{1}{N-1}\cdot QS, \qquad (7)$$

где

$$QS=QS_1+QS_2=\sum_j\sum_i(x_{ji}-\bar{\bar{x}})^2=x_{11}^2+x_{12}^2+\ldots+$$

$$+x^2{}_{1n}+x_{21}^2+\ldots-\frac{1}{N}(\sum_j\sum_i x_{ji})^2 \qquad (8)$$

В формулах (3) — (8) приняты обозначения:

x_{ji} — j-й образец, i-й результат ($j=1\ldots m$, $i=1\ldots n$);

$\bar{x}_j$ — среднее результатов в j-м образце;

$\bar{\bar{x}}$ — среднее всех N результатов;

m — число образцов, исследуемых на однородность;

n — число параллельных результатов в j-м образце;

N — суммарное число результатов ($N=m\cdot n$);

QS_1, QS_2, QS — суммы квадратов.

Результаты дисперсионного анализа при исследовании однородности СО записывают в виде табл. 1.

Таблица 1

Рассеяние результатов	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия
Между пробами	QS_1	$f_1=m-1$	$s_1^2=\frac{QS_1}{f_1}$
Внутри проб	QS_2	$f_2=m(n-1)$	$s_2^2=\frac{QS_2}{f_2}$
Сумма	$QS=QS_1+QS_2$	$f=f_1+f_2=N-1$	$s=\frac{QS}{f}$

2.8. Распределение исследуемого компонента в СО можно считать однородным, если выполнены условия:

1) критерий Фишера F, рассчитанный по формуле:

$$F=s_1^2/s_2^2,\ (s_1^2>s_2^2), \qquad (9)$$

меньше чем F табличное, взятое для доверительной вероятности $P=0{,}95$ и для степеней свободы f_1 и f_2, т. е.

$$F<F_{\text{табл}}(P,\ f_1,\ f_2), \tag{10}$$

где $f_1=m-1$;

$f_2=m(n-1)$;

2) среднее квадратическое отклонение между пробами (s_1) не должно превышать 1/3 среднего квадратического отклонения результатов анализа, полученных методами, для контроля которых предназначен СО и погрешность которых характеризуется σ_{max},

$$s_1 \leqslant \frac{1}{3}\sigma_{max}; \tag{11}$$

$$\sigma_{max}=\frac{\sigma_{r-max}\cdot\overline{\overline{x}}}{100}, \tag{12}$$

где $\overline{\overline{x}}$ — содержание исследуемого компонента-индикатора.

Если выполнены условия (9, 11), то согласно критерию ничтожной погрешности можно пренебречь погрешностью неоднородности.

Если среднее квадратическое отклонение между пробами s_1 значимо по сравнению с величиной σ_{max}, т. е.

$$s_1 > \frac{1}{3}\sigma_{max}, \tag{13}$$

то погрешность неоднородности (s_{het}) оценивают по формуле

$$s_{het}=\sqrt{\frac{1}{n}\ (s_1^2,\ s_2^2)}\ . \tag{14}$$

Распределение исследуемого компонента в СО можно считать однородным, если

$$s_{het} \leqslant \frac{1}{3}\sigma_{max}. \tag{15}$$

Примеры проверки однородности распределения железа и серебра в СО флюорита приведены в приложении 11.

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ АТТЕСТАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ

3.1. При рассылке СО на аттестационный анализ одновременно направляют:

1) материал СО;

2) краткую петрографо-минералогическую характеристику СО;

3) данные предварительного анализа химического состава СО

и перечень компонентов, подлежащих аттестации с указанием диапазона содержаний;

4) сведения об условиях выполнения анализа и аналитических особенностях СО.

3.2. Перед началом аналитического исследования проводят дополнительную гомогенизацию материала СО, если предполагается, что при транспортировании он претерпел изменения,

3.3. Для аналитических методов исследования, в которых используют навески СО массой меньше минимальной представительной навески, поступают следующим образом: отбирают пробу массой равной или больше минимальной представительной навески, дополнительно растирают в агатовой ступке, перемешивают и берут для анализа необходимую часть материала.

Материал СО, из которого взята часть для аттестационных анализов, сохраняют до конца аттестации для контроля и обмена материала.

Отобранную, но неиспользованную часть стандартного образца не следует возвращать обратно в упаковку.

3.4. Для аттестационного анализа используют методы, основанные на различных физических и химических принципах. Для каждого компонента каждым методом выполняют четыре определения из отдельных навесок, по возможности разной массы. В случае, когда для определения данного компонента нет независимых методов анализа, определения выполняют одним методом в разных лабораториях в различные интервалы времени.

3.5. Аттестационные анализы выполняют в условиях, которые обеспечивают правильность и максимальную воспроизводимость результатов анализа. Для обеспечения правильности результатов анализа следует принимать специальные меры (теоретическая оценка возможных погрешностей и мероприятия по их уменьшению, одновременный анализ СО, применение реактивов особой чистоты, выполнение холостого опыта при определении микрокомпонентов и т. д.).

3.6. Одновременно с проведением аттестационных анализов определяют содержание гигроскопической влаги для последующего пересчета аттестованных содержаний на сухое вещество.

3.7. Результаты аттестационных анализов приводят с числом десятичных цифр, которое обеспечивается метрологическими характеристиками методики.

Если содержание определяемого элемента меньше, чем предел обнаружения метода, результат анализа приводится в виде: $<x$, г/т (где x — предел обнаружения метода по критерию 3σ).

3.8. Результаты аттестационных анализов направляют изготовителю СО по форме, приведенной в приложении 1. В примечании

к таблице приводят краткое описание метода определения и ссылку на использованный источник.

Описание метода должно содержать информацию о массе навески, способе подготовки СО к анализу, способе отделения мешающих компонентов и др. В графе «Обозначение» указывают химический символ или формулу компонента.

4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АТТЕСТАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ И УСТАНОВЛЕНИЕ АТТЕСТУЕМЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СО

4.1. Данные аттестационных анализов оценивают вначале с аналитико-методических позиций. Учитывают корректность выполнения измерений содержаний компонентов, правильность применения методики анализа, соблюдение пределов измерений, выполнение процедуры анализа, влияние мешающих компонентов, независимость результатов, полученных в лаборатории различными методами, и т. д.

При этом может быть принято решение об исключении или объединении нескольких результатов или о необходимости проведения дополнительных исследований.

4.2. Статистическая обработка результатов аттестационных анализов сводится к обработке m средних независимых значений $\overline{x_j}$, рассчитанных по формуле

$$\overline{x_j} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_{ji}, \qquad (16)$$

где n — число параллельных определений;

x_{ji} — i-й результат, j-й лаборатории или j-го метода;

$\overline{x_j}$ — среднее значение j-й лаборатории или j-го метода, рассчитанное из n параллельных определений.

При использовании двух методов в одной лаборатории принимают $m=2$ для данной лаборатории.

4.3. При статистической обработке результатов аттестационных анализов следует выполнить проверку аномальных результатов, установить вид распределения, рассчитать метрологические характеристики стандартного образца.

4.3.1. Проверку аномальных результатов выполняют в зависимости от объема выборки при помощи критерия Диксона ($m \leqslant 25$) или критерия Смирнова-Граббса ($m > 25$).

В случае выявления аномальных результатов в проверяемой выборке необходимо провести методический анализ и установить по возможности причины появления недостоверных результатов.

Проверка аномальных результатов по критерию Диксона заключается в следующем. Средние независимые результаты упорядочивают по мере возрастания:

$$\overline{x}_1 \leqslant \overline{x}_2 \leqslant \ldots\ldots \overline{x}_j \ldots\ldots \leqslant \overline{x}_{m-1} \leqslant \overline{x}_m.$$

Затем проверяют $\overline{x}_1 = \overline{x}_{\min}$ и $\overline{x}_m = \overline{x}_{\max}$ на аномальность.

Рассчитывают $Q_{\min}$ или $Q_{\max}$ по формулам, приведенным в табл. 2.

Таблица 2

m	$Q_{\min}$	$Q_{\max}$
От 3 до 7	$\frac{\overline{x}_2 - \overline{x}_1}{\overline{x}_m - \overline{x}_1}$	$\frac{\overline{x}_m - \overline{x}_{m-1}}{\overline{x}_m - \overline{x}_1}$
От 8 до 10	$\frac{\overline{x}_2 - \overline{x}_1}{\overline{x}_{m-1} - \overline{x}_1}$	$\frac{\overline{x}_m - \overline{x}_{m-1}}{\overline{x}_m - \overline{x}_2}$
От 11 до 13	$\frac{\overline{x}_3 - \overline{x}_1}{\overline{x}_{m-1} - \overline{x}_1}$	$\frac{\overline{x}_m - \overline{x}_{m-2}}{\overline{x}_m - \overline{x}_2}$
От 14 до 25	$\frac{\overline{x}_3 - \overline{x}_1}{\overline{x}_{m-2} - \overline{x}_1}$	$\frac{\overline{x}_m - \overline{x}_{m-2}}{\overline{x}_m - \overline{x}_3}$

Полученные значения $Q_{\min}$ или $Q_{\max}$ сравнивают с табличными значениями $Q\ (P, m)$, взятыми для доверительной вероятности P и для объема выборки m. Для $m \leqslant 10$ берут $P = 0{,}90$ и для $m > 10$ берут $P = 0{,}95$. Значения $Q\ (P, m)$ приведены в табл. 4.

Если $Q_{\max} \geqslant Q\ (P, m)$ или $Q_{\min} \geqslant Q\ (P, m)$, можно $\overline{x}_{\max}$ (или $\overline{x}_{\min}$) считать аномальным результатом и исключить из выборки. Максимальное число исключенных результатов — 15%.

В случае выявления аномальных результатов в проверяемой выборке перед их исключением рекомендуется проводить методический анализ и по возможности установить причины появления недостоверных результатов.

Пример проверки аномальных результатов по критерию Диксона приведен в приложении 12.

Проверка аномальных результатов по критерию Смирнова-Граббса заключается в следующем.

Имеется выборка m средних результатов. Максимальный и минимальный результаты $\bar{x}_{max}$ и $\bar{x}_{min}$ проверяют на аномальность следующим образом.

Для выборки находят среднее значение $\bar{\bar{x}}$ и среднее квадратическое отклонение s по формулам:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} \bar{x}_j, \tag{17}$$

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m} (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}. \tag{18}$$

Для $\bar{x}_{max}$ рассчитывают отношение

$$T_{max} = \frac{\bar{x}_{max} - \bar{\bar{x}}}{s}, \tag{19}$$

а для $\bar{x}_{min}$ отношение

$$T_{min} = \frac{\bar{\bar{x}} - \bar{x}_{min}}{s}. \tag{20}$$

Рассчитанные значения T_{max} и T_{min} сравнивают с табличным значением $T\ (P, m)$ для определенной доверительной вероятности P и числа измерений m. Значения $T\ (P, m)$ приведены в табл. 4.

Если $T_{max} \geqslant T\ (P, m)$, значение $\bar{x}_{max}$ считают аномальным результатом и исключают его из выборки. Если $T_{min} \geqslant T\ (P, m)$, значение $\bar{x}_{min}$ считают аномальным результатом и исключают его из выборки. Максимальное число исключенных результатов — 15%.

В случае выявления аномальных результатов в проверяемой выборке необходимо проводить методический анализ.

Пример проверки аномальных результатов по критерию Смирнова-Граббса приведен в приложении 12.

4.3.2. Установление вида распределения результатов аттестационных анализов.

Проверку соответствия распределения результатов нормальному закону в зависимости от объема выборки выполняют по W-критерию (критерий Шапиро-Уилка) при $m \leqslant 50$ и по асимметрии и эксцессу при $m > 50$.

Проверка нормальности распределения по W-критерию заключается в следующем. Результаты $\overline{x}_j$, оставшиеся после методического анализа и исключения аномальных результатов, располагают в порядке возрастания:

$$\overline{x}_1 \leqslant \overline{x}_2 \leqslant \ldots . \leqslant \overline{x}_j \leqslant \ldots . \leqslant \overline{x}_{m-1} \leqslant \overline{x}_m.$$

Вычисляют сумму квадратов

$$QS = \sum_{j=1}^{m} (\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^2, \qquad (21)$$

где

$$\overline{\overline{x}} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} \overline{x}_j. \qquad (22)$$

Затем вычисляют b

$$b = a_m(\overline{x}_m - \overline{x}_1) + a_{m-1}(\overline{x}_{m-1} - \overline{x}_2) + \ldots + a_{m-k+1}, \qquad (23)$$

где $k = m/2$ — если m четное число;

$k = (m-1)/2$ — если m нечетное число.

Значения коэффициентов a_{m-k+1} приведены в табл. 5.

Вычисляют критерий W

$$W = \frac{b^2}{QS} = \frac{b^2}{(m-1) \cdot s^2}, \qquad (24)$$

где s^2 — дисперсия, рассчитанная по формуле

$$s^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^{m} (\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^2 = \frac{1}{m-1} \left[\sum_{j=1}^{m} \overline{x}_j^2 - \frac{1}{m} \left(\sum_{j=1}^{m} \overline{x}_j \right)^2 \right]. \qquad (25)$$

Полученное значение W сравнивают с табличным W (P, m), взятым для $P = 0{,}95$ и для соответствующего m. Если $W > W$ (P, m), распределение результатов считают нормальным. Значения W (P, m) приведены в табл. 6.

Примеры проверки нормальности распределения с помощью W-критерия приведены в приложении 12.

Для выборки объемом 51 результат и более проверяют нормальность их распределения при помощи асимметрии и эксцесса.

Проверка нормальности распределения результатов по асимметрии и эксцессу выборки заключается в следующем.

Для случайной выборки объемом $m > 50$ вычисляют выборочную асимметрию A_3 по формуле

$$A_3 = \frac{\Sigma (\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^3}{m \cdot s_m^3}, \qquad (26)$$

где

$$s_m = \sqrt{\frac{1}{m}\sum(\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^2}. \qquad (27)$$

Среднее квадратическое отклонение (s), рассчитанное по формуле (25), и величина s_m связаны следующим соотношением:

$$s_m = s\sqrt{\frac{m-1}{m}}. \qquad (28)$$

Одновременно вычисляют выборочный эксцесс (A_4) по формуле

$$A_4 = \frac{\Sigma(\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^4}{m \cdot s_m^4}. \qquad (29)$$

Гипотезу нормальности распределения принимают, если абсолютное значение асимметрии (A_3) меньше табличного значения A_3 (P, m), приведенного в табл. 7, и одновременно, если значение эксцесса (A_4) находится в пределах табличного A_4 (P, m), приведенного в табл. 8.

Пример проверки нормальности распределения результатов с помощью асимметрии и эксцесса приведен в приложении 12.

4.4. Если гипотезу соответствия нормальному закону распределения не отвергают, дальнейшую обработку проводят в соответствии с требованиями п. 4.5.

4.5. Установление метрологических характеристик СО при нормальном законе распределения результатов.

4.5.1. В качестве аттестованного содержания $\hat{A}$ принимают среднее арифметическое $\overline{\overline{x}}$ ряда независимых средних результатов $\overline{x}_j$.

Значение $\overline{\overline{x}}$ рассчитывают по формуле (17) после исключения аномальных результатов.

4.5.2. Оценку среднего квадратического отклонения s аттестованного содержания компонента вычисляют по формуле (18) после исключения аномальных результатов.

4.5.3. Характеристику погрешности аттестации стандартного образца вычисляют по формуле

$$\Delta_A = \pm\frac{t(P, f)\cdot s}{\sqrt{m}}, \qquad (30)$$

где t — квантиль распределения Стьюдента. Значения отношений $t(P, f)/\sqrt{m}$ приведены в табл. 9.

4.5.4. Рассчитывают коэффициент точности установления аттестованных характеристик K, являющийся отношением погрешности Δ_A к допустимой погрешности серийных анализов содержания компонента:

$$K=\frac{\Delta_A}{1,96\,\sigma_{max}}= \tag{31}$$

$$=\frac{\Delta_A\cdot 100}{1,96\,\sigma_{r-max}\cdot\widehat{A}}= \tag{32}$$

$$=\frac{t(P,\,f)\cdot 100}{1,96\sqrt{m}}\cdot\frac{s}{\sigma_{r-max}\cdot\widehat{A}}. \tag{33}$$

Значения отношения $t\,(P,\,f)\cdot 100/1,\,96\,\sqrt{m}$ приведены в табл. 9.

Компонент может быть аттестован, если выполнены условия:

1) для аттестации компонентов с массовой долей более 0,1% значение коэффициента $K\leqslant 0{,}3$ при числе независимых результатов $m\geqslant 10$;

2) для аттестации компонентов, массовая доля которых не более 0,1%, значение коэффициента $K\leqslant 0{,}4$ при $m\geqslant 6$.

В табл. 3 приведена классификация СО состава горных пород и минерального сырья по точности аттестации и регламентированы требования к точности установления аттестованных характеристик в СО разных разрядов точности.

Таблица 3

Разряд точности СО	Максимальное значение коэффициента K	Минимальное число определений
СО высшего разряда	0,2	25
СО первого разряда	0,3	11
СО второго разряда	0,4	6
Серийные измерения	1	1

Примечание. Минимальное число определений приведено для аттестационных определений, выполненных рядовыми (серийными) методами анализа. При использовании методов, имеющих лучшие точностные характеристики, нормируемое значение коэффициента K может быть обеспечено при меньшем числе определений.

Пример обработки результатов при нормальном распределении приведен в приложении 12.

4.6. Установление метрологических характеристик СО при логарифмически нормальном распределении результатов.

К статистической обработке результатов анализа по логарифмически нормальному распределению прибегают в случае, если невозможно было принять гипотезу о их нормальном распределении. Ход обработки результатов следующий.

Преобразуют результаты $\overline{x_j}$ в их логарифмы $\overline{X_j}$ по формуле

$$\overline{x_j} = \log \overline{x_j}. \quad (34)$$

Рассчитывают среднее арифметическое $\overline{\overline{X}}$ преобразованных величин и их дисперсию S^2.

Проверяют нормальность распределения $\overline{X_j}$ при помощи W-критерия. Если гипотеза о нормальном распределении X_j не отвергается, то распределение исходных результатов x_j является логарифмически нормальным. В этом случае в качестве аттестованной характеристики принимают среднее геометрическое x_g, которое рассчитывают по формуле:

$$\overline{\overline{x}}_g = \text{antilog } \overline{\overline{X}}. \quad (35)$$

Рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение S_r

$$S_r = \begin{cases} \text{antilog } (+\sqrt{S^2}) \\ \text{antilog } (-\sqrt{S^2}) \end{cases}. \quad (36)$$

Затем рассчитывают доверительный интервал среднего геометрического, который асимметричен.

Верхнюю границу l_2 определяют по формуле

$$l_2 = \text{antilog}\left[\overline{\overline{X}} + \frac{t\,(P,\,f)\cdot S}{\sqrt{m}}\right], \quad (37)$$

нижнюю границу l_1 — по формуле

$$l_1 = \text{antilog}\left[\overline{\overline{X}} - \frac{t\,(P,\,f)\cdot S}{\sqrt{m}}\right]. \quad (38)$$

Коэффициент K — по формуле

$$K = \frac{(l_2 - l_1)\cdot 100}{2\cdot 1{,}96\ \sigma_{r-\max}\ \overline{\overline{x}}_g}. \quad (39)$$

Условия аттестации метрологических характеристик те же, что и при нормальном распределении, т. е. для содержания $\overline{\overline{x}}_g > 0{,}1\%$: $m \geqslant 10$, $K \leqslant 0{,}3$ и для $\overline{\overline{x}}_g \leqslant 0{,}1\%$: $m \geqslant 6$, $K \leqslant 0{,}4$.

Пример обработки данных при логарифмически нормальном распределении приведен в приложении 12.

4.7. Установление метрологических характеристик СО при несимметричном распределении результатов с использованием λ-преобразования.

Цель λ-преобразования данных выборки со значимой асимметрией — устранение асимметрии при помощи алгоритма.

$$\overline{X}_j = \frac{\overline{x}_j^{\lambda} - 1}{\lambda}, \tag{40}$$

где $\overline{X}_j$ — преобразованные данные;

$\overline{x}_j$ — исходные данные.

Коэффициент λ следует выбирать так, чтобы достичь ничтожной асимметрии преобразованных данных. Затем рассчитывают среднее арифметическое преобразованных результатов (X) и их среднее квадратическое отклонение S.

В качестве аттестованного содержания принимают среднее значение исходных результатов ($\overline{\overline{x}}_\lambda$), которое определяют по формуле

$$\overline{\overline{x}}_\lambda = (\overline{\overline{X}} \cdot \lambda + 1)^{\frac{1}{\lambda}}. \tag{41}$$

Доверительный интервал среднего значения преобразованных результатов ($L_{1,2}$) — по формуле

$$L_{1,2} = \overline{\overline{X}} \pm \frac{t\,(P,\,f)\,S}{\sqrt{m}}. \tag{42}$$

Доверительный интервал среднего значения исходных данных асимметричен.

Верхнюю границу l_2 определяют по формуле

$$l_2 = (L_2 \cdot \lambda + 1)^{\frac{1}{\lambda}}, \tag{43}$$

нижнюю границу l_1 — по формуле

$$l_1 = (L_1 \cdot \lambda + 1)^{\frac{1}{\lambda}}. \tag{44}$$

Коэффициент K — по формуле

$$K=\frac{(l_2-l_1)\cdot 100}{2\cdot 1{,}96\cdot\sigma_{r-\max}\cdot\overline{\overline{x}}_\lambda}. \qquad (45)$$

Условия аттестации метрологических характеристик: для содержания компонентов $\overline{\overline{x}}_\lambda>0{,}1\%$: $m\geqslant 10$, $K\leqslant 0{,}3$ и для $\overline{\overline{x}}_\lambda\leqslant 0{,}1\%$: $m\geqslant 6$, $K\leqslant 0{,}4$.

Пример обработки результатов после λ-преобразования приведен в приложении 12.

4.8. Установление метрологических характеристик СО при неизвестном типе распределения.

Если нельзя принять модель определенного типа распределения результатов, используют статистические модели, не требующие знания характера распределения. В качестве оценки значений аттестованных характеристик используют выборочную медиану или значения медианы, рассчитанной по Гаствирту или Ходжесу-Леману.

4.8.1. Для расчета выборочной медианы средние независимые результаты располагают по возрастанию

$$\overline{x}_1\leqslant\overline{x}_2\leqslant\ldots\leqslant\overline{x}_j\ldots\leqslant\overline{x}_{m-1}\leqslant\overline{x}_m. \qquad (46)$$

Выборочную медиану ряда рассчитывают по формулам:

$$\widehat{A}=\widetilde{x}=\frac{\overline{x}_{(m/2)}+\overline{x}_{(m/2+1)}}{2}\ (m\text{ — четное}), \qquad (47)$$

$$\widehat{A}=\widetilde{x}=\overline{x}_{(m+1)}{}_{/2}\ (m\text{ — нечетное}). \qquad (48)$$

В качестве характеристики погрешности аттестации принимают доверительный интервал медианы ряда (46):

$$I_{\widetilde{(x)}}=\overline{x}_{(s)}-\overline{x}_{(r)}.$$

Порядковые номера r и s членов ряда (46) определяют по табл. 10 для доверительной вероятности $P=0{,}95$ и для числа результатов m от 6 до 50. Доверительный интервал медианы асимметричен.

Коэффициент K рассчитывают по формуле

$$K=\frac{(\overline{x}_s-\overline{x}_r)\cdot 100}{2\cdot 1{,}96\,\sigma_{r-\max}\widetilde{x}}. \qquad (49)$$

Условия аттестации метрологических характеристик: для содержания компонентов $\tilde{x} > 0{,}1\%$: $m \geqslant 10$, $K \leqslant 0{,}3$ и для $\tilde{x} \leqslant 0{,}1\%$: $m \geqslant 6$, $K \leqslant 0{,}4$.

4.8.2. Для выборки результатов с большой асимметрией в качестве значения аттестованной характеристики рекомендуется применять медиану по Гаствирту, которую рассчитывают по формуле

$$\hat{A} = \tilde{x}_r = 0{,}4\ \tilde{x} + 0{,}3\ (\bar{x}_{T_в} + \bar{x}_{T_н}), \qquad (50)$$

где $\tilde{x}$ — выборочная медиана упорядоченного по возрастанию ряда результатов;

$\bar{x}_{T_в}$ и $\bar{x}_{T_н}$ — члены этого ряда с порядковыми номерами $T_в$ и $T_н$.

Нижнее значение $T_н$ рассчитывают по формуле

$$T_н = \frac{m}{3} + 1 \text{ (округляют до нижнего целого числа)}. \qquad (51)$$

Верхнее значение $T_в$ — по формуле

$$T_в = \frac{3}{4} m \text{ (округляют до верхнего целого числа)}. \qquad (52)$$

Значения $T_н$ и $T_в$ для упорядоченного по возрастанию ряда результатов приведены в табл. 11.

Доверительный интервал $\tilde{x}_r$ и коэффициент K рассчитывают, как в п. 4.8.1.

4.8.3. Для выборки результатов малого объема в качестве значения аттестованной характеристики рекомендуется применять медиану по Ходжесу-Леману. Из членов ряда (46) образуют все возможные полусуммы вида

$$Z_{(k)} = \frac{1}{2}\left[\bar{x}_{(i)} + \bar{x}_{(j)}\right], \qquad (53)$$

где $i = 1,2, \ldots, m$

$j = 1,2, \ldots, m$

$k = 1,2, \ldots, N$.

Общее число полусумм

$$N = \frac{1}{2} \cdot m\ (m + 1). \qquad (54)$$

Полученный ряд полусумм (Z_k) упорядочивают по возрастанию.

$$Z_{(1)} \leqslant Z_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant Z_{(N)}. \quad (55)$$

В качестве значения аттестованной характеристики принимают медиану упорядоченного ряда полусумм по формуле

$$\hat{A} = \frac{Z_{(N/2)} + Z_{(N/2+1)}}{2}, \ (N \text{ —четное}); \quad (56)$$

$$\hat{A} = Z_{\left(\frac{N+1}{2}\right)}, \ (N\text{—нечетное}). \quad (57)$$

В качестве характеристики погрешности аттестации принимают доверительный интервал медианы ряда (55):

$$L_{(\tilde{x}_{\text{хл}})} = \overline{Z}_{(s)} - \overline{Z}_{(r)}.$$

Порядковые номера r и s членов ряда (55) определяют по табл. 12 для доверительной вероятности $P=0{,}95$ и для числа результатов m от 6 до 50.

Примеры обработки результатов аттестационных анализов и установления аттестованных характеристик с применением медианы приведены в приложении 12.

4.9. Представление результатов аттестации.

Числовое значение аттестованной характеристики СО должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение доверительного интервала.

Значения максимально допустимых относительных средних квадратических отклонений рядовых анализов приведены в приложении 13.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Рекомендуемое

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЛАБОРАТОРИЯМИ, УЧАСТВУЮЩИМИ В АТТЕСТАЦИОННЫХ АНАЛИЗАХ

Страна _____

Наименование лаборатории _____

Дата _____

Результаты исследования пробы № _____

стандартного образца _____
(наименование)

подготовленного _____
(наименование изготовителя и страна)

Обозначение компонента	Метод определения	Результаты определений в пересчете на сухое вещество			
		1	2	3	4
FeO, %	Объемный	5,20	5,18	5,15	5,25
Au, г/т	Атомно-абсорбционный	10,2	11,0	11,5	9,5

_____ Личная подпись Расшифровка подписи
руководитель подразделения

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

Таблица 4

Значения $Q(P, m)$ критерия Диксона и $T(P, m)$ — критерия Смирнова-Граббса для проверки аномальных результатов

m	$Q(P, m)$		$T(P, m)$	
	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,90$	$P=0,95$
6	0,482	0,560	1,729	1,822
7	0,434	0,507	1,829	1,938
8	0,479	0,554	1,909	2,032
9	0,441	0,512	1,977	2,110
10	0,409	0,477	2,036	2,176
11	0,517	0,576	2,088	2,234
12	0,490	0,546	2,134	2,285
13	0,467	0,521	2,175	2,331
14	0,492	0,546	2,213	2,371
15	0,472	0,525	2,247	2,409
16	0,454	0,507	2,279	2,443
17	0,438	0,490	2,309	2,475
18	0,424	0,475	2,335	2,504
19	0,412	0,462	2,361	2,532
20	0,401	0,450	2,385	2,557
21	0,391	0,440	2,408	2,580
22	0,382	0,430	2,429	2,603
23	0,374	0,421	2,448	2,624
24	0,367	0,413	2,467	2,644
25	0,360	0,406	2,486	2,663
30	—	—	2,563	2,745
35	—	—	2,638	2,811
40	—	—	2,682	2,866
45	—	—	2,727	2,914
50	—	—	2,768	2,956
60	—	—	2,837	3,025
70	—	—	2,893	3,082
80	—	—	2,940	3,130
90	—	—	2,981	3,171
100	—	—	3,017	3,207

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

Таблица 5

Коэффициенты a_{m-k+1} для расчета W-критерия по методу Шапиро-Уилке

k	Значение коэффициента a_{m-k+1} для m								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,7071	0,7071	0,6872	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5739
2	—	0,0000	0,1677	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291
3	—	—	—	0,0000	0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141
4	—	—	—	—	—	0,0000	0,0561	0,0947	0,1224
5	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0399

Продолжение табл. 5

k	Значение коэффициента a_{m-k+1} для m									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0,5601	0,5475	0,5359	0,5251	0,5150	0,5056	0,4968	0,4986	0,4808	0,4734
2	0,3315	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211
3	0,2260	0,2347	0,2412	0,2460	0,2495	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565
4	0,1429	0,1586	0,1707	0,1802	0,1878	0,1939	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085
5	0,0695	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686
6	0,0000	0,0303	0,0539	0,0727	0,0880	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334
7	—	—	0,0000	0,0240	0,0433	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013
8	—	—	—	—	0,0000	0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711
9	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0163	0,0303	0,0422
10	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0140

Продолжение табл. 5

k	Значение коэффициента a_{m-k+1} для m									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366	0,4328	0,4291	0,4254
2	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944
3	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487
4	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2150	0,2148
5	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870
6	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630
7	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346	0,1372	0,1395	0,1415
8	0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219
9	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036
10	0,0263	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728	0,0778	0,0822	0,0862
11	0,0000	0,0122	0,0228	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0697
12	—	—	0,0000	0,0107	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0483	0,0537
13	—	—	—	—	0,0000	0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381
14	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0084	0,0159	0,0227
15	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0076

Продолжение табл. 5

k	Значение коэффициента a_{m-k+1} для m									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
1	0,4220	0,4188	0,4156	0,4127	0,4096	0,4068	0,4040	0,4015	0,3989	0,3964
2	0,2921	0,2898	0,2878	0,2854	0,2834	0,2813	0,2794	0,2774	0,2755	0,2737
3	0,2475	0,2463	0,2451	0,2439	0,2427	0,2415	0,2403	0,2391	0,2380	0,2368
4	0,2145	0,2141	0,2137	0,2132	0,2127	0,2121	0,2116	0,2110	0,2104	0,2098
5	0,1874	0,1878	0,1880	0,1882	0,1883	0,1883	0,1883	0,1881	0,1880	0,1878
6	0,1641	0,1651	0,1660	0,1667	0,1673	0,1678	0,1683	0,1686	0,1689	0,1691
7	0,1433	0,1449	0,1463	0,1475	0,1487	0 1496	0,1505	0,1513	0,1520	0,1526
8	0,1243	0,1265	0,1284	0,1301	0,1317	0,1331	0,1344	0,1356	0,1366	0,1376
9	0,1066	0,1093	0,1118	0,1140	0,1160	0,1179	0,1196	0,1211	0,1225	0,1237

Продолжение табл. 5

k	Значение коэффициента a_{m-k+1} для m									
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
10	0,0899	0,0931	0,0961	0,0988	0,1013	0,1036	0,1056	0,1075	0,1092	0,1108
11	0,0739	0,0777	0,0812	0,0844	0,0873	0,0900	0,0924	0,0947	0,0967	0,0986
12	0,0585	0,0629	0,0669	0,0706	0,0739	0,0770	0,0798	0,0824	0,0848	0,0870
13	0,0435	0,0485	0,0530	0,0572	0,0610	0,0645	0,0677	0,0706	0,0733	0,0759
14	0,0289	0,0344	0,0395	0,0441	0,0484	0,0523	0,0559	0,0592	0,0622	0,0651
15	0,0144	0,0206	0,0262	0,0314	0,0361	0,0404	0,0444	0,0481	0,0515	0,0546
16	0,0000	0,0068	0,0131	0,0187	0,0239	0,0287	0,0331	0,0372	0,0409	0,0444
17	—	—	0,0000	0,0062	0,0119	0,0172	0,0220	0,0264	0,0305	0,0343
18	—	—	—	—	0,0000	0,0057	0,0110	0,0158	0,0203	0,0244
19	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0053	0,0101	0,0146
20	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0049

Продолжение табл. 5

k	Значение коэффициента a_{m-k+1} для m									
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0,3940	0,3917	0,3894	0,3874	0,3850	0,3830	0,3808	0,3789	0,3770	0,3751
2	0,2719	0,2701	0,2684	0,2667	0,2851	0,2635	0,2620	0,2604	0,2589	0,2574
3	0,2357	0,2345	0,2334	0,2323	0,2313	0,2302	0,2291	0,2281	0,2271	0,2260
4	0,2091	0,2085	0,2078	0,2072	0,2065	0,2058	0,2052	0,2045	0,2038	0,2032
5	0,1876	0,1874	0,1871	0,1868	0,1865	0,1862	0,1859	0,1855	0,1851	0,1847
6	0,1693	0,1694	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1693	0,1692	0,1691
7	0,1531	0,1535	0,1539	0,1542	0,1545	0,1548	0,1550	0,1551	0,1553	0,1554
8	0,1384	0,1392	0,1398	0,1405	0,1410	0,1415	0,1420	0,1423	0,1427	0,1430
9	0,1249	0,1259	0,1269	0,1278	0,1286	0,1293	0,1300	0,1306	0,1312	0,1317
10	0,1123	0,1136	0,1149	0,1160	0,1170	0,1180	0,1189	0,1197	0,1205	0,1212
11	0,1004	0,1020	0,1035	0,1049	0,1062	0,1073	0,1085	0,1095	0,1105	0,1113
12	0,0891	0,0909	0,0927	0,0943	0,0959	0,0972	0,0986	0,0998	0,1010	0,1020
13	0,0782	0,0804	0,0824	0,0842	0,0860	0,0876	0,0892	0,0906	0,0919	0,0932

Продолжение табл. 5

k	Значение коэффициента $a_{m,\,m-k+1}$ для m									
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
14	0,0677	0,0701	0,0724	0,0745	0,0765	0,0783	0,0801	0,0817	0,0832	0,0846
15	0,0575	0,0602	0,0628	0,0651	0,0673	0,0694	0,0713	0,0731	0,0748	0,0764
16	0,0476	0,0506	0,0534	0,0560	0,0584	0,0607	0,0628	0,0648	0,0667	0,0685
17	0,0379	0,0411	0,0442	0,0471	0,0497	0,0522	0,0546	0,0568	0,0588	0,0608
18	0,0283	0,0318	0,0352	0,0383	0,0412	0,0439	0,0465	0,0489	0,0511	0,0532
19	0,0188	0,0227	0,0263	0,0296	0,0328	0,0357	0,0385	0,0411	0,0436	0,0459
20	0,0094	0,0136	0,0175	0,0211	0,0245	0,0277	0,0307	0,0335	0,0361	0,0386
21	0,0000	0,0045	0,0087	0,0126	0,0163	0,0197	0,0229	0,0259	0,0288	0,0314
22	—	—	0,0000	0,0042	0,0081	0,0118	0,0153	0,0185	0,0215	0,0244
23	—	—	—	—	0,0000	0,0039	0,0076	0,0111	0,0143	0,0174
24	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0037	0,0071	0,0104
25	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0035

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Справочное

Таблица 6

Критические значения W ($P=0,95$, m от 6 до 50) — критерий Шапиро-Уилке

m	W	m	W	m	W
6	0,786	21	0,908	36	0,935
7	0,803	22	0,911	37	0,936
8	0,818	23	0,914	38	0,938
9	0,829	24	0,916	39	0,939
10	0,842	25	0,918	40	0,940
11	0,850	26	0,920	41	0,941
12	0,859	27	0,923	42	0,942
13	0,866	28	0,924	43	0,943
14	0,874	29	0,926	44	0,944
15	0,881	30	0,927	45	0,945
16	0,887	31	0,929	46	0,945
17	0,892	32	0,930	47	0,946
18	0,897	33	0,931	48	0,947
19	0,901	34	0,933	49	0,947
20	0,905	35	0,934	50	0,947

ПРИЛОЖЕНИЕ 5
Справочное

Таблица 7

Критические значения асимметрии A_3 ($P=0,95$, m от 5 до 1000)

m	A_3	m	A_3	m	A_3	m	A_3
5	1,05	35	0,621	90	0,409	250	0,251
10	0,92	40	0,587	100	0,389	300	0,230
15	0,84	45	0,558	125	0,350	350	0,213
20	0,79			150	0,321		
25	0,711	50	0,534	175	0,298	400	0,200
		60	0,492			500	0,179
30	0,662	70	0,459	200	0,280	750	0,146
		80	0,432			1000	0,127

ПРИЛОЖЕНИЕ 6
Справочное

Таблица 8

Критические значения эксцесса A_4 (P=0,95, m от 5 до 1000)

m	A_4		m	A_4	
5	—	2,89	125	2,40	3,71
10	—	3,85	150	2,45	3,65
15	—	4,07	200	2,51	3,57
20	—	4,15	250	2,55	3,52
25	—	4,00	400	2,64	3,41
50	2,15	3,99	500	2,67	3,37
75	2,27	3,87	700	2,72	3,31
100	2,35	3,77	1000	2,76	3,26

ПРИЛОЖЕНИЕ 7
Справочное

Таблица 9

Значения отношений $t\,(P, f)/\sqrt{m}$ и $100 \cdot t\,(P, f)/1{,}96 \cdot \sqrt{m}$
(P=0,95, m от 6 до 50)

m	$\frac{t\,(P, f)}{\sqrt{m}}$	$\frac{100 \cdot t\,(P, f)}{1{,}96\sqrt{m}}$	m	$\frac{t\,(P, f)}{\sqrt{m}}$	$\frac{100 \cdot t\,(P, f)}{1{,}96\sqrt{m}}$
6	1,0494	53,54	29	0,3804	19,41
7	0,9248	47,18	30	0,3734	19,05
8	0,8360	42,65	31	0,3668	18,71
9	0,7687	39,22	32	0,3605	18,39
10	0,7154	36,49	33	0,3546	18,09
11	0,6718	34,28	34	0,3489	17,80
12	0,6354	32,42	35	0,3435	17,53
13	0,6043	30,83	36	0,3384	17,27
14	0,5774	29,46	37	0,3334	17,01
15	0,5538	28,25	38	0,3287	16,77
16	0,5329	27,19	39	0,3242	16,54
17	0,5142	26,23	40	0,3198	16,32
18	0,4973	25,37	41	0,3156	16,10
19	0,4820	24,59	42	0,3116	15,90
20	0,4680	23,88	43	0,3078	15,70
21	0,4552	23,22	44	0,3040	15,51
22	0,4434	22,62	45	0,3004	15,32
23	0,4324	22,06	46	0,2970	15,15
24	0,4224	21,54	47	0,2936	14,98
25	0,4128	21,06	48	0,2904	14,82
26	0,4039	20,60	49	0,2872	14,65
27	0,3956	20,18	50	0,2842	14,50
28	0,3878	19,79			

ПРИЛОЖЕНИЕ 8
Справочное

Таблица 10

Номера членов упорядоченного ряда для определения границ доверительного интервала для медианы ($P=0,95$, m от 6 до 50)

m	$r=s$	m	$r=s$	m	$r=s$
6	1—6	21	6—16	36	12—25
7	1—7	22	6—17	37	13—25
8	1—8	23	7—17	38	13—26
9	2—8	24	7—18	39	13—27
10	2—9	25	8—18	40	14—27
11	2—10	26	8—19	41	14—28
12	3—10	27	8—20	42	15—28
13	3—11	28	9—20	43	15—29
14	3—12	29	9—21	44	16—29
15	4—12	30	10—21	45	16—30
16	4—13	31	10—22	46	16—31
17	5—13	32	10—23	47	17—31
18	5—14	33	11—23	48	17—32
19	5—15	34	11—24	49	18—32
20	6—15	35	12—24	50	18—33

Между r и s справедливо соотношение

$$s=m+1-r.$$

Если медианой является k-й результат, то r и s для $m>50$ рассчитывают по формулам:

$r=k-0,98\cdot\sqrt{m}$ (округляют до нижнего целого числа),

$s=k+0,98\cdot\sqrt{m}$ (округляют до верхнего целого числа).

ПРИЛОЖЕНИЕ 9
Справочное

Таблица 11

Номера членов упорядоченного ряда для расчета значений медианы по Гаствирту (m от 6 до 50)

m	$T_н$	$T_в$	m	$T_н$	$T_в$
6	3	4	17	6	12
7	3	5	18	7	12
8	3	6	19	7	13
9	4	6	20	7	14
10	4	7	25	9	17
11	4	8	30	11	20
12	5	8	35	12	24
13	5	9	40	14	27
14	5	10	45	16	30
15	6	10	50	17	34
16	6	11			

ПРИЛОЖЕНИЕ 10
Справочное

Таблица 12

Номера членов упорядоченного ряда для определения границ доверительного интервала при расчете медианы по Ходжесу-Леману при доверительной вероятности $P=0,95$

m	r	s	m	r	s	m	r	s
6	1	21	21	59	173	36	209	458
7	3	26	22	66	188	37	222	483
8	4	33	23	74	203	38	236	506
9	6	40	24	82	219	39	250	531
10	9	47	25	90	236	40	265	556
11	11	56	26	99	253	41	280	582
12	14	65	27	108	271	42	295	611
13	18	74	28	117	290	43	311	636
14	22	84	29	127	309	44	328	663
15	26	95	30	138	328	45	344	692
16	30	107	31	148	349	46	362	720
17	35	119	32	160	369	47	379	750
18	41	131	33	171	391	48	397	780
19	47	144	34	183	413	49	416	810
20	53	158	35	196	435	50	435	841

ПРИЛОЖЕНИЕ 11
Справочное

ПРИМЕРЫ ПРОВЕРКИ ОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА И СЕРЕБРА В СО ФЛЮОРИТА

Пример 1. Проверка однородности распределения окиси железа в СО флюорита при помощи рентгеноспектрального метода анализа.

Случайным образом было взято 30 проб СО флюорита ($m=30$) и рентгеноспектральным методом измерена интенсивность излучения железа (в импульсах). В каждой пробе выполнено по 4 определения ($n=4$), всего $N=30\cdot4=120$ определений. Полученные результаты x_{ji} (где $j=1,2;\ldots.30$, $i=1,2,3,4$) приведены в табл. 13.

Перед статистической обработкой результатов полученные данные были преобразованы по уравнению

$$X_{ji}=x_{ji}-11\ 787.$$

Преобразованные результаты X_{ji} приведены в табл. 14.

Определение дисперсии между пробами s_1^2:

$$s_1^2=\frac{1}{29}\cdot QS_1;$$

$$QS_1=\frac{1}{4}\ (46^2+109^2+\ldots+168^2)-\frac{37^2}{120}=210\ 470{,}35;$$

$$s_1^2=7257{,}6.$$

Определение дисперсии внутри проб s^2_2:

$$s_2^2=\frac{1}{30\cdot3}\cdot QS_2;$$

$$QS_2=88^2+67^2+15^2+10^2-\frac{46^2}{4}+88^2+33^2\ldots+17^2-\frac{168^2}{4}=423\,674{,}25;$$

$$s_2^2=4707{,}5.$$

Определение суммарной дисперсии s^2:

$$s^2=\frac{1}{119}\cdot QS;$$

$$QS=88^2+67^2+15^2+10^2+88^2+\ldots+17^2-\frac{37^2}{120}=634\ 144{,}6;$$

$$s^2=5328{,}95$$

Таблица 13

Интенсивность излучения железа в СО флюорита (в импульсах)

j	x_{ji}				Σx_{ji}
	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	
1	11 875	11 720	11 802	11 797	47 194
2	11 699	11 820	11 751	11 769	47 039
3	11 788	11 688	11 739	11 724	46 939
4	11 878	11 778	11 700	11 724	47 080
5	11 806	11 606	11 797	11 700	46 909
6	11 787	11 682	11 815	11 788	47 072
7	11 773	11 797	11 896	11 845	47 311
8	11 795	11 716	11 816	11 775	47 102
9	11 828	12 013	11 842	11 778	47 461
10	11 770	11 918	11 979	11 945	47 612
11	11 727	11 824	11 788	11 816	47 155
12	11 842	11 784	11 699	11 673	46 998
13	11 755	11 774	11 695	11 781	47 005
14	11 693	11 777	11 720	11 890	47 080
15	11 739	11 835	11 766	11 877	47 217
16	11 748	11 681	11 748	11 796	46 973
17	11 868	11 950	11 720	11 860	47 398
18	11 773	11 703	11 793	11 716	46 985
19	11 795	11 758	11 764	11 732	47 050
20	11 698	11 692	11 829	11 730	46 939
21	11 760	11 700	11 737	11 861	47 058
22	11 784	11 814	11 886	11 836	47 320
23	11 845	11 795	11 780	11 872	47 292
24	11 634	11 893	11 788	11 847	47 162
25	11 887	11 765	11 787	11 796	47 234
26	11 805	11 855	11 688	11 883	47 231
27	11 880	11 742	11 859	11 879	47 360
28	11 729	11 866	11 741	11 861	47 197
29	11 792	11 798	11 694	11 840	47 124
30	11 649	11 817	11 710	11 804	46 980

$\Sigma\Sigma x_{ji} = 1\,414\,478$

$\overline{\overline{x}} = 11\,787{,}32$

Таблица 14

Преобразованные значения импульсов

j	$X_{ji}=x_{ji}-11\,787$				ΣX_{ji}
	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	
1	+ 88	— 67	+ 15	+ 10	+ 46
2	— 88	+ 33	— 36	— 18	—109
3	+ 11	— 99	— 48	— 63	—209
4	+ 91	— 9	— 87	— 63	— 68
5	+ 19	—181	+ 10	— 87	—239
6	0	—105	+ 28	+ 1	— 76
7	— 14	+ 10	+109	+ 58	+163
8	+ 8	— 71	+ 29	— 12	— 46
9	+ 41	+226	+ 55	— 9	+313
10	— 17	+131	+192	+158	+464
11	— 60	+ 37	+ 1	+ 29	+ 7
12	+ 55	— 3	— 88	—114	—150
13	— 32	— 13	— 92	— 6	—143
14	— 94	— 10	— 67	+103	— 68
15	— 48	+ 48	— 21	+ 90	+ 69
16	— 39	—106	— 39	+ 9	—175
17	+ 81	+163	— 67	+ 73	+250
18	— 14	— 84	+ 6	— 71	—163
19	+ 8	— 29	— 23	— 55	— 99
20	— 89	— 95	+ 42	— 67	—209
21	— 27	— 87	— 50	+ 74	— 90
22	— 3	+ 27	+ 99	+ 49	+172
23	+ 58	+ 8	— 7	+ 85	+144
24	—153	+106	+ 1	+ 60	+ 14
25	+100	— 22	0	+ 9	+ 87
26	+ 18	+ 68	— 99	+ 96	+ 83
27	+ 93	— 45	+ 72	+ 92	+212
28	— 58	+ 79	— 46	+ 74	+ 49
29	+ 5	+ 11	— 93	+ 53	— 24
30	—138	+ 30	— 77	+ 17	—168

$\Sigma\Sigma X_{ji}=37$

$X=0{,}31$

Результаты, полученные при проверке однородности распределения окиси железа в СО флюорита, приведены в табл. 15.

Таблица 15

Рассеяние результатов	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия
Между пробами	$QS_1=210\,470{,}35$	$f_1=29$	$s_1^2=7257{,}6$
Внутри проб	$QS_2=423\,674{,}25$	$f_2=90$	$s_2^2=4707{,}5$
Сумма	$QS=QS_1+QS_2=634\,144{,}60$	$f=f_1+f_2=119$	$s^2=5328{,}9$

Расчет критерия F:

$$F=\frac{7257{,}6}{4707{,}5}=1{,}542.$$

Табличное значение F:
$F\ (P=0{,}95.\ f_1=29,\ f_2=90)=1{,}593.$
Так как $F<F(P,\ f_1,\ f_2)$, нет значимой разницы между дисперсиями между пробами и внутри проб.
Среднее число импульсов, соответствующее содержанию в СО флюорита, равно 11 787. Среднее квадратическое отклонение между пробами s_1:

$$s_1=\sqrt{7257{,}6}=85{,}19.$$

Относительное среднее квадратическое отклонение между пробами равно:

$$s_{r-1}=\frac{85{,}19\cdot 100}{11\ 787}=0{,}72\%,$$

σ_{r_max} (для 0,2—0,499%, Fe_2O_3) = 13,5%.

Так как $s_{r-1}\ll\frac{1}{3}\sigma_{r_max}$, можно считать содержание Fe_2O_3 в СО флюорита равномерно распределенным на уровне массы навески, взятой для рентгеноспектрального метода анализа.

Пример 2. Проверка однородности распределения серебра в СО флюорита при помощи спектрального анализа.

Условия эксперимента те же, что в примере 1, т. е. $m=30$, $n=4$, $N=120$. Содержание серебра определено спектральным методом; результаты приведены в табл. 16.

Таблица 16

Результаты определения содержания серебра в СО флюорита

i	x_{ji}, г/т				$\sum_i x_{ji}$
	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	
1	8,14	9,54	5,88	7,97	31,53
2	8,25	11,50	10,10	10,10	39,85
3	10,30	9,80	14,30	9,30	43,70
4	7,34	11,40	9,87	13,20	41,81
5	7,65	9,84	10,10	10,20	37,79
6	11,30	13,40	14,60	7,06	46,36
7	7,77	5,72	9,78	7,67	30,94
8	9,30	9,04	8,20	9,30	35,84
9	13,50	10,80	8,57	7,92	40,79
10	13,70	10,70	17,80	16,10	58,30
11	9,48	23,70	18,70	8,76	60,64
12	10,60	11,50	10,30	9,81	42,21
13	15,30	7,50	8,04	11,40	42,24
14	13,40	7,53	10,80	11,00	42,73
15	11,20	12,60	13,20	11,30	48,30
16	12,70	14,30	12,70	10,50	50,20
17	10,10	13,60	7,99	11,10	42,79
18	6,80	15,30	12,90	10,70	45,70
19	6,85	9,48	9,05	8,11	33,49
20	8,60	7,46	13,50	23,10	52,66
21	11,00	7,70	13,90	8,41	41,01
22	10,50	9,84	7,55	6,71	34,60
23	8,75	6,78	10,40	6,67	32,60
24	7,98	8,51	7,62	6,74	30,85
25	7,95	9,35	7,85	9,46	34,61
26	9,55	8,11	8,57	6,38	32,61
27	20,60	14,60	17,70	8,85	61,75
28	9,41	18,90	13,20	17,10	58,61
29	14,70	15,10	10,30	13,20	53,30
30	13,20	10,50	9,32	11,10	44,12
					$\Sigma\Sigma\, x_{ji}=1291,93$
					$\bar{x}=10,77$

Результаты, полученные при проверке однородности распределения серебра в СО флюорита, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Рассеяние результатов	Сумма квадратов	Число степеней свободы	Дисперсия
Между пробами	$QS_1=603,0180$	$f_1=29$	$s_1^2=20,7937$
Внутри проб	$QS_2=782,6050$	$f_2=90$	$s_2^2=8,6956$
Сумма	$QS=QS_1+QS_2=1385,6231$	$f=f_1+f_2=119$	$s^2=11,6439$

Расчет критерия F:

$$F=\frac{20,7937}{8,6956}=2,391.$$

Табличное значение $F(P=0,95,\ f_1=29,\ f_2=90)=1,593$.

Так как $F>F(P,\ f_1,\ f_2)$, есть значимая разница между дисперсиями s_1^2 и s_2^2. В таком случае оценивают погрешность неоднородности (s_{het}):

$$s_{het}=\sqrt{\frac{1}{4}\ (20,7937-8,6956)}=1,74.$$

Содержание серебра в СО флюорита $x=10,77$ г/т. Относительное среднее квадратическое отклонение, вызванное неоднородностью:

$$s_{r-het}=\frac{1,74\cdot 100}{10,77}=16,2\%.$$

σ_{r-max} серебра в интервале концентраций от 10 до 19 г/т — 7,5%. Так как

$$s_{r-het}>\sigma_{r-max},$$

нельзя считать распределение серебра в СО флюорита однородным на уровне навески, взятой для спектрального анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 12
Справочное

ПРИМЕРЫ ПРОВЕРКИ АНОМАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пример 1. Проверка аномальных результатов по критерию Диксона.

В СО каолина было определено следующее содержание меди (Cu, г/т): 4; 7; 7; 7,5; 8; 8,3; 8,4; 9,4; 9,5; 10; 10; 10,5; 12; 12,8; 13; 22; 23. Проверить результаты 22 и 23 на аномальность по критерию Диксона.

Проверка результата 23:

$$Q_{max}=\frac{x_{17}-x_{15}}{x_{17}-x_3}=\frac{23-13}{23-7}=0,625;$$

$$Q\ (P=0,95,\ m=17)=0,490;$$

$Q_{max}>Q\ (P,\ m)$ — результат 23 является аномальным и исключается из выборки.

Проверка результата 22:

$$Q_{max}=\frac{x_{16}-x_{14}}{x_{16}-x_3}=\frac{22-12,8}{22-7}=0,613;$$

$$Q\ (P=0,95,\ m=16)=0,507;$$

$Q_{max} > Q\ (P,\ m)$ — результат 22 исключается из выборки.

Общее число исключенных результатов равно 2, т. е. 11,8%.

Пример 2. Проверка аномальных результатов по критерию Смирнова-Граббса.

В СО гранита было определено следующее содержание фтора: (F, %); 1,25; 1,27; 1,29; 1,30; 1,30; 1,34; 1,53; 1,54; 1,55; 1,58; 1,69; 1,69; 1,70; 1,70; 1,70; 1,71; 1,78; 1,79; 1,80; 1.86; 1,88; 1,88; 1,90; 1,90; 1,94; 2,30.

Проверить результат 2,30 на аномальность по критерию Смирнова-Граббса.

Проверка:

$$m=26;\ \bar{\bar{x}}=1,6604;\ s=0,2583;$$

$$T_{max}=\frac{2,30-1,6604}{0,2583}=2,476;$$

$$T\ (P=0,95,\ m=26)=2,679;$$

$T_{max} < T\ (P,\ m)$ — результат 2,30% F нельзя исключить как аномальный.

Пример 3. Проверка нормальности распределения с помощью W-критерия.

Проверить нормальность распределения результатов определения меди в СО каолина после исключения двух максимальных результатов 22 и 23 г/т Cu при помощи W-критерия (данные из примера 1).

Проверка:

$$m=15,\ \bar{\bar{x}}=9,1600,\ s=2,4026.$$

Расчет

$$(13 - 4)\cdot 0,5150=4,6350$$
$$(12,8 - 7)\cdot 0,3306=1,9175$$
$$(12 - 7)\cdot 0,2496=1,2480$$
$$(10,5 - 7,7)\cdot 0,1878=0,5634$$
$$(10 - 8)\cdot 0,1353=0,2706$$
$$(10 - 8,3)\cdot 0,0880=0,1496$$
$$(9,5 - 8,4)\cdot 0,0433=0,0476$$

$$b=8,8317$$

$$b^2=77,9991$$

$$W=\frac{77,9991}{14\cdot 2,4026^2}=0,965;$$

$$W\ (P=0,95,\ m=15)=0,881;$$

$W > W\ (P,\ m)$. Гипотеза о нормальном распределении остальных результатов определения меди в СО каолина не отвергается.

Пример 4. Проверка аномальных результатов с помощью асимметрии и эксцесса

В СО гранита было определено следующее содержание хрома: 7; 7; 7; 8, 8; 8; 9; 9; 9; 10; 10; 11; 11; 11; 11; 12; 12; 12; 12; 12; 13; 13; 13; 13; 14; 14; 14; 15; 17; 17; 17; 17; 17; 18; 18; 20; 20; 20; 20; 20; 20; 20; 20; 22; 22; 22; 22; 22; 30; 46. Проверить симметричность распределения результатов с помощью асимметрии и эксцесса.

Расчет асимметрии A_3:

$$m=51;\ \bar{\bar{x}}=15,5294;\ s_m=6,7224;$$

$$\Sigma\ (\bar{x}_j-\bar{\bar{x}})^3=28\ 543;$$

$$A_3 = \frac{28\ 543}{51 \cdot 6{,}7224^3} = 1{,}84;$$

$$A_3 = (P = 0{,}95,\ m = 51) = 0{,}530;$$

$A_3 > A_3$ (P, m); распределение результатов несимметрично.

Расчет эксцесса A_4:

$$\Sigma\ (\overline{x_j} - \overline{\overline{x}})^4 = 953\ 820;$$

$$A_4 = \frac{953\ 820}{51 \cdot 6{,}7224^4} = 9{,}16$$

$$A_4\ (P = 0{,}95,\ m = 51) = 2{,}15 - 3{,}99;$$

$A_4 > A_4$ (P, m); результаты имеют значительный эксцесс.

На основе проверки асимметрии и эксцесса можно сделать заключение, что распределение результатов определения хрома в СО гранита отлично от нормального.

Пример 5. Обработка результатов при нормальном распределении

Рассчитать аттестованные значения и категорию точности определения меди в СО каолина. Данные из примера 1.

После исключения результатов 22 и 23 г/т Cu оценивают следующую выборку упорядоченных результатов:

4; 7; 7; 7,5; 8; 8,3; 8,4; 9,4; 9,5; 10; 10; 10,5; 12; 12,8; 13.

Распределение представленных результатов нормально, что следует из значений W-критерия и эксцесса A_3 и A_4.

$W = 0{,}965$, $W\ (P = 0{,}95,\ m = 15) = 0.881$. $W > W\ (P, m)$;

$A_3 = 0{,}18$, $A_3\ (P = 0{,}95,\ m = 15) = 0{,}84$, $A_3 < A_3\ (P, m)$;

$A_4 = 2{,}81$, $A_4\ (P = 0{,}95,\ m = 15)$ ... до 4,07, $A_4 < A_4\ (P, m)$.

Аттестованные значения:

$$\hat{A} = \overline{\overline{x}} = 9{,}1600 \approx 9{,}2;$$

$$s = 2{,}4026 \approx 2{,}40;$$

$$\Delta_A = \Delta\ \overline{\overline{x}} = \pm \frac{2{,}1448 \cdot 2{,}4026}{\sqrt{15}} = \pm\ 1{,}3305 \approx \pm\ 1{,}3.$$

Коэффициент K:

$$K = \frac{2{,}1448 \cdot 100}{1{,}96 \cdot \sqrt{15}} \cdot \frac{2{,}4026}{30 \cdot 9{,}16} = 0{,}25.$$

Условия аттестации выполнены ($m > 6$, $K < 0{,}4$). Аттестация меди в СО каолина после исключения двух недостоверных результатов соответствует первой категории точности.

Пример 6. Обработка данных по логарифмически нормальному распределению

В СО каолина было определено следующее содержание Cu (г/т): 4; 7; 7; 7,5; 8; 8,3; 8,4; 9,4; 9,5; 10; 10; 10,5; 12; 12,8; 13; 22; 23.

Распределение результатов отлично от нормального, обработку выполняют по модели логарифмического нормального распределения.

Преобразование результатов в их логарифмы $\overline{X_j}$: 0,6021; 0,8451; 0,8451; 0,8751; 0,9031; 0,9191; 0,9243; 0,9731: 0,9777; 1,0000; 1,0000; 1,0212; 1,0792; 1,1072; 1,1139; 1,3424; 1,3617 ($m=17$).

Среднее арифметическое преобразованных данных $\overline{\overline{X}}=0,99355$. Среднее квадратическое отклонение $S=0,18087$. Проверка нормальности X_j при помощи W-критерия:

$$W = 0,934;$$

$$W\ (P = 0,95,\ m = 17) = 0,822.$$

$W > W\ (P, m)$; распределение исходных результатов логарифмически нормальное. Среднее геометрическое аналитических данных:

$$\overline{x_j} = \text{antilog}\ 0,99355 = 9,85 \approx 9,9;$$

$$s_r = \begin{cases} \text{antilog}\ (0,18087) = 1,52; \\ \text{antilog}\ (-0,18087) = 0,66. \end{cases}$$

Доверительный интервал среднего геометрического:

$$l_2 = \text{antilog}\left[0,99355 + \frac{2,1199 \cdot 0,18087}{\sqrt{17}}\right] = 12,2052 \approx 12,2;$$

$$l_1 = \text{antilog}\left[0,99355 - \frac{2,1199 \cdot 0,18087}{\sqrt{17}}\right] = 7,9534 \approx 8,0.$$

Для 9,9 г/т Cu $\sigma_{r_max}=30\%$:

Коэффициент K:

$$K = \frac{(12,2052 - 7,9534) \cdot 100}{2 \cdot 1,96 \cdot 30 \cdot 9,85} = 0,37.$$

Условия аттестации выполнены ($m>6$, $K<0,4$).

Аттестация содержания меди в СО каолина, выполненная по модели логарифмически нормального распределения с учетом всех результатов, соответствует второй категории точности.

Пример 7. Обработка результатов после λ-преобразования.

Провести λ-преобразование данных из примера 6 и рассчитать аттестованные характеристики.

λ-преобразование результатов проводят по уравнению (40) ($\lambda=-0,18$).

$$\overline{X_j} = \frac{\overline{x}^{-0,18} - 1}{-0,18}.$$

Расчеты приведены в табл. 18.

Таблица 18

Вспомогательная таблица для расчетов $\overline{X}_j$, $\overline{\overline{X}}$ и S

j	$\overline{x}_j$	$\overline{X}_j$	j	$\overline{x}_j$	$\overline{X}_j$
1	4	1,2269	10	10	1,8850
2	7	1,6417	11	10	1,8850
3	7	1,6417	12	10,5	1,9171
4	7,5	1,6900	13	12	2,0035
5	8	1,7346	14	12,8	2,0446
6	8,3	1,7598	15	13	2,0543
7	8,4	1,7680	16	22	2,3707
8	9,4	1,8439	17	23	2,3961
9	9,5	1,8510			

$m=17$

$\overline{\overline{x}}=1,8655$
$S=0,2743$

Асимметрия преобразованных результатов $A_3=0,003$ достигает почти теоретического значения.

$$\overline{\overline{x}}_\lambda = [1,8655\cdot(-0,18)+1]^{-\frac{1}{0,18}} = 9,7094 \approx 9,7.$$

Доверительный интервал средней величины $L_{1,2}$:

$$L_{1,2} = 1,8655 \mp \frac{2,1199\cdot 0,2743}{\sqrt{17}} = \begin{cases} 2,0065; \\ 1,7245; \end{cases}$$

$$l_2 = \left[2,0065\ (-0,18)+1\right]^{-\frac{1}{0,18}} = 12,0557 \approx 12,1;$$

$$l_1 = \left[1,7245\ (-0,18)+1\right]^{-\frac{1}{0,18}} = 7,8835 \approx 7,9.$$

Для 9,7 г/т Cu $\sigma_{r_max}=30\%$:
Коэффициент K:

$$K = \frac{(12,0557-7,8835)\cdot 100}{2\cdot 1,96\cdot 30\cdot 9,7} = 0,37.$$

Требования аттестации выполнены ($m>6$, $K<0,4$).
Аттестация меди в СО каолина, выполненная при помощи λ-преобразования с учетом всех результатов, соответствует второй категории точности.

Пример 8. Обработка результатов с применением разных видов медианы.
В СО силиката было определено следующее содержание марганца (%): 0,050; 0,051; 0,051; 0,051; 0,051; 0,052, 0,052; 0,053; 0,056; 0,060; 0,060; 0,061.

По W-критерию нельзя считать выборку результатов нормально распределенной. Нельзя принять и модель логарифмически нормального распределения.

Оценка аттестуемых характеристик выполняется по медиане и ее доверительному интервалу.

Оценка аттестованных характеристик с применением выборочной медианы

$$m = 12;$$

$$\tilde{x} = \frac{1}{2}(0{,}052 + 0{,}052) = 0{,}052;$$

$$L(\tilde{x}) = \bar{x}_3 - \bar{x}_{10} = 0{,}051 - 0{,}060;$$

σ_{r_max} для 0,052% Mn — 17%;

$$K = \frac{(0{,}060 - 0{,}051) \cdot 100}{2 \cdot 1{,}96 \cdot 17 \cdot 0{,}052} = 0{,}26.$$

Условия аттестации выполнены ($m > 6$, $K < 0{,}40$). Аттестация марганца в СО силиката соответствует первой категории точности.

Оценка аттестованных характеристик с применением медианы по Гаствирту

$$\tilde{x}_r = 0{,}4 \cdot \tilde{x} + 0{,}3\ (\bar{x}_5 + \bar{x}_8) = 0{,}4 \cdot 0{,}052 + 0{,}3\ (0{,}051 + 0{,}053) = 0{,}052;$$

$$L(\tilde{x}_r) = \bar{x}_3 - \bar{x}_{10} = 0{,}051 - 0{,}060;$$

$$K = \frac{(0{,}060 - 0{,}051) \cdot 100}{2 \cdot 1{,}96 \cdot 17 \cdot 0{,}052} = 0{,}26.$$

При расчете медианы по Гаствирту получаются те же аттестованные значения, что и при использовании выборочной медианы.

Оценка аттестованных характеристик с применением медианы по Ходжесу-Леману.

Вычисление всех возможных полусумм результатов определения содержания марганца приведено в табл. 19. В табл. 20 приведены рассчитанные значения полусумм в порядке возрастания.

Таблица 19

Расчет полусумм по Ходжесу-Леману

Z (k)	0,050	0,051	0,051	0,051	0,051	0,052	0,052	0,053	0,056	0,060	0,060	0,061
0,050	0,0500	0,0505	0,0505	0,0505	0,0505	0,0510	0,0510	0,0515	0,0530	0,0550	0,0550	0,0555
0,051	—	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0515	0,0515	0,0520	0,0535	0,0555	0,0555	0,0560
0,051	—	—	0,0510	0,0510	0,0510	0,0515	0,0515	0,0520	0,0535	0,0555	0,0555	0,0560
0,051	—	—	—	0,0510	0,0510	0,0515	0,0515	0,0520	0,0535	0,0555	0,0555	0,0560
0,051	—	—	—	—	0,0510	0,0515	0,0515	0,0520	0,0535	0,0555	0,0555	0,0560
0,052	—	—	—	—	—	0,0520	0,0520	0,0525	0,0540	0,0560	0,0560	0,0565
0,052	—	—	—	—	—	—	0,0520	0,0525	0,0540	0,0560	0,0560	0,0565
0,053	—	—	—	—	—	—	—	0,0530	0,0545	0,0565	0,0565	0,0570
0,056	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0560	0,0580	0,0580	0,0585
0,060	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0600	0,0600	0,0605
0,060	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0600	0,0605
0,061	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0610

Общее число полусумм $N=\frac{12\cdot13}{2}=78.$

Таблица 20

Упорядочение полусумм по возрастанию

0,0500	0,0505	0,0505	0,0505	0,0505	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510
0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0510	0,0515	0,0515	0,0515
0,0515	0,0515	0,0515	0,0515	0,0515	0,0515	0,0520	0,0520	0,0520	0,0520
0,0520	0,0520	0,0520	0,0525	0,0525	0,0530	0,0530	0,0535	0,0535	0,0535
0,0535	0,0540	0,0540	0,0545	0,0550	0,0550	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555
0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0560
0,0560	0,0560	0,0560	0,0560	0,0565	0,0565	0,0565	0,0565	0,0570	0,0580
0,0580	0,0585	0,0600	0,0600	0,0600	0,0605	0,0605	0,0610		

В качестве значения аттестованного содержания принимают медиану ряда полусумм, упорядоченных по возрастанию (табл. 20).

$$\tilde{x}_{\text{хл}}=\frac{1}{2}(Z_{38}+Z_{39})=\frac{1}{2}(0,0535+0,0535)=0,0535$$

Доверительный интервал медианы

$$L(\tilde{x}_{\text{хл}})=Z_{11}—Z_{65}=0,051—0,056$$

Значение доверительного интервала для медианы, рассчитанной по Ходжесу-Леману меньше, чем для выборочной медианы и медианы, рассчитанной по Гаствирту.

σ_{r_max} для 0,052% Mn — 17%

Коэффициент K

$$K=\frac{(0,0565—0,051)\cdot100}{2\cdot1,96\cdot17\cdot0,052}=0,16.$$

Условия аттестации выполнены ($m>6$, $K<0,4$).

ПРИЛОЖЕНИЕ 13
Обязательное

Таблица 21

Максимально допустимые относительные средние квадратические отклонения результатов рядовых анализов

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид							
		Al_2O_3	BaO	BeO	B_2O_3	V_2O_5	Bi	H_2O^-	H_2O^+
1	60,0—69,9	1,1	—	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	1,2	—	—	—	—	—	—	—
3	40,0—49,9	1,6	2,8	—	—	—	—	—	—
4	30,0—39,9	2,1	4,0	—	1,6	—	—	—	—
5	20,0—29,9	2,8	5,4	—	2,1	—	—	—	1,4
6	10,0—19,9	3,5	7,0	1,8	2,8	—	—	2,1	2,1
7	5,0—9,9	5,4	9,0	2,5	4,0	—	—	3,5	3,5
8	2,0—4,9	8,0	11	3,5	6,0	6,0	6,0	5,4	5,4
9	1,0—1,9	11	13	4,6	9,0	8,0	6,5	7,0	7,0
10	0,50—0,99	15	16	6,0	12	10	7,0	9,0	9,0
11	0,20—0,49	20	19	8,0	15	12	8,6	11	11
12	0,10—0,19	25	21	10	19	16	10	14	14
13	0,050—0,099	28	27	12	24	18	12	21	21
14	0,020—0,049	30	28	16	27	21	16	—	—
15	0,010—0,019	30	30	20	28	25	21	—	—
16	0,0050—0,0099	30	30	27	30	30	27	—	—
17	0,0020—0,0049	30	30	30	30	30	30	—	—
18	0,0010—0,0019	30	30	30	30	30	30	—	—
19	0,00050—0,00099	30	30	30	30	30	30	—	—
20	0,00020—0,00049	30	30	30	30	30	30	—	—
21	0,00005—0,00019	30	30	30	30	30	30	—	—
22	0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	—	—

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид						
		WO_3	W	Ga	Ge	FeO	Fe_2O_3	Fe
1	60,0—69,9	—	—	—	—	—	0,7	—
2	50,0—59,9	—	—	—	—	1,1	0,8	—
3	40,0—49,9	—	—	—	—	1,4	0,9	0,7
4	30,0—39,9	—	—	—	—	1,8	1,1	0,8
5	20,0—29,9	—	—	—	—	2,3	1,4	1,0
6	10,0—19,9	—	—	—	—	2,8	2,1	1,6
7	5,0—9,9	6,0	5,4	—	—	4,3	4,3	3,0

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид						
		WO_3	W	Ga	Ge	FeO	Fe_2O_3	Fe
8	2,0—4,9	7,0	6,5	—	—	6,5	7,0	5,6
9	1,0—1,9	8,0	7,5	—	—	9,3	10	9,0
10	0,50—0,99	9,0	8,6	—	—	14	13	11
11	0,20—0,49	11	10	—	—	20	17	15
12	0,10—0,19	13	12	7,0	7,0	25	21	20
13	0,050—0,099	15	14	9,0	9,0	30	25	23
14	0,020—0,049	19	18	11	11	30	28	27
15	0,010—0,019	25	23	12	13	30	30	30
16	0,0050—0,0099	30	28	15	16	30	30	30
17	0,0020—0,0049	30	30	18	20	30	30	30
18	0,0010—0,0019	30	30	21	23	30	30	30
19	0,00050—0,00099	30	30	25	26	30	30	30
20	0,00020—0,00049	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005—0,00019	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид							
		Au^1	Au^2	Au^3	In	Cd	K_2O	CaO	Co
1	60,0—69,9	—	—	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	—	—	—	—	—	—	1,2	—
3	40,0—49,9	—	—	—	—	—	—	1,4	—
4	30,0—39,9	—	—	—	—	—	—	1,8	—
5	20,0—29,9	—	—	—	—	—	—	2,1	—
6	10,0—19,9	—	—	—	—	—	3,5	3,2	—
7	5,0—9,9	—	—	—	—	—	5,4	5,0	—
8	2,0—4,9	—	—	—	—	—	8,0	6,8	—
9	1,0—1,9	—	—	—	—	4,6	10	9,0	2,1
10	0,50—0,99	—	—	—	—	5,7	12	12	2,8
11	0,20—0,49	—	—	—	—	7,5	16	16	4,3
12	0,10—0,19	—	—	—	—	10	20	21	5,4
13	0,050—0,099	—	—	—	11	13	23	28	8,0
14	0,020—0,049	—	—	—	13	18	28	30	14
15	0,010—0,019	—	—	—	17	21	30	30	20
16	0,0050—0,0099	3,2	6,5	9,0	21	25	30	30	30
17	0,0020—0,0049	5,4	9,0	12	24	30	30	30	30
18	0,0010—0,0019	8,2	12	20	28	30	30	30	30
19	0,00050—0,00099	12	18	27	30	30	30	30	30
20	0,00020—0,00049	18	27	30	30	30	30	30	30
21	0,00005—0,00019	27	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервал содержаний, %	Элемент или оксид							
		SiO_2	LiO_2	MgO	Mn	Cu	Mo	As	Na_2O
1	60,0—69,9	0,7	—	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	0,8	—	1,4	—	—	—	—	—
3	40,0—49,9	1,0	—	1,7	—	—	—	—	—
4	30,0—39,9	1,3	—	1,8	—	—	—	—	—
5	20,0—29,9	1,9	—	2,5	1,1	—	—	—	—
6	10,0—19,9	3,2	—	3,4	1,4	—	—	—	3,5
7	5,0—9,9	5,0	—	4,6	2,0	2,1	—	—	5,4
8	2,0—4,9	6,8	5,4	6,5	2,8	3,5	—	2,3	8,0
9	1,0—1,9	9,3	6,8	9,0	3,4	5,0	2,8	4,0	10
10	0,50—0,99	12	8,5	13	5,4	7,0	5,4	5,4	12
11	0,20—0,49	17	11	16	8,0	11	8,0	8,0	16
12	0,10—0,19	21	14	21	11	14	11	10	20
13	0,050—0,099	27	18	27	17	20	15	13	24
14	0,020—0,049	30	22	30	21	25	19	18	28
15	0,010—0,019	30	25	30	24	30	24	25	30
16	0,0050—0,0099	30	26	30	28	30	30	30	30
17	0,0020—0,0049	30	28	30	30	30	30	30	30
18	0,0010—0,0019	30	30	30	30	30	30	30	30
19	0,00050—0,00099	30	30	30	30	30	30	30	30
20	0,00020—0,00049	30	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005—0,00019	30	30	30	30	30	30	30	30
	0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервал содержаний, %	Элемент или оксид							
		Ni	Nb_2O_5	Sn	ппп[4]	∑РЗЭ	Re	Hg	Pb	Rb_2O
1	60,0—69,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	40,0—49,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	30,0—39,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	20,0—29,9	—	—	1,4	1,4	—	—	—	—	—
6	10,0—19,9	—	—	1,8	2,1	—	—	—	2,1	—
7	5,0—9,9	—	5,4	2,8	3,5	3,5	—	—	2,8	—
8	2,0—4,9	—	6,0	4,3	5,4	4,7	—	—	4,7	—
9	1,0—1,9	5,0	7,5	5,7	7,0	6,5	—	5,4	6,8	10
10	0,50—0,99	7,1	9,3	7,5	9,0	8,5	—	6,0	9,0	12
11	0,20—0,49	9,6	11	9,6	11	11	—	7,0	11	14
12	0,10—0,19	13	13	12	14	16	—	9,0	14	18
13	0,050—0,099	17	16	16	21	21	—	11	17	21
14	0,020—0,049	20	19	20	—	25	—	14	21	25

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервал содержаний, %	Элемент или оксид								
		Ni	Nb_2O_5	Sn	*nnn*[4]	∑РЗЭ	Re	Hg	Pb	Rb_2O
15	0,010—0,019	23	22	24	—	30	—	17	25	30
16	0,0050—0,0099	25	27	30	—	30	—	21	30	30
17	0,0020—0,0049	30	30	30	—	30	16	26	30	30
18	0,0010—0,0019	30	30	30	—	30	18	30	30	30
19	0,00050—0,00099	30	30	30	—	30	20	30	30	30
20	0,00020—0,00049	30	30	30	—	30	22	30	30	30
21	0,00005—0,00019	30	30	30	—	30	25	30	30	30
22	0,000020—0,00049	30	30	30	—	30	30	30	30	30

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид							
		Se	S	SrO	Ag	Sb	Tl	Ta_2O_5	Te
1	60,0—69,9	—	—	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	—	—	—	—	—	—	—	—
3	40,0—49,9	—	0,8	—	—	—	—	—	—
4	30,0—39,9	—	1,0	—	—	—	—	—	—
5	20,0—29,9	—	1,2	—	—	—	—	—	—
6	10,0—19,9	—	1,5	5,0	—	—	—	—	—
7	5,0—9,9	—	3,3	6,5	—	—	—	3,5	—
8	2,0—4,9	—	5,4	8,0	—	4,3	—	4,3	—
9	1,0—1,9	—	7,5	10	—	6,8	—	5,0	—
10	0,50—0,99	3,5	10	13	—	10	—	6,5	3,5
11	0,20—0,49	4,3	12	16	—	13	—	8,5	5,0
12	0,10—0,19	5,0	14	19	—	17	7,1	11	5,7
13	0,050—0,099	6,5	17	23	2,5	19	9,0	14	8,0
14	0,020—0,049	9,0	21	29	5,0	24	11	18	11
15	0,010—0,019	12	26	30	7,0	28	13	21	14
16	0,0050—0,0099	16	28	30	9,0	30	16	26	18
17	0,0020—0,0049	21	30	30	12	30	18	30	21
18	0,0010—0,0019	28	30	30	15	30	21	30	28
19	0,00050—0,00099	30	30	30	18	30	25	30	30
20	0,00020—0,00049	30	30	30	20	30	30	30	30
21	0,00005—0,00019	30	30	30	25	30	30	30	30
22	0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид							
		TiO_2	Th	C [*]	CO_2	U	P_2O_5[5]	P_2O_5[6]	P_2O_5[7]
1	60,0—69,9	—	—	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	0,8	—	—	0,9	—	—	—	—
3	40,0—49,9	1,0	—	—	1,1	—	—	—	—
4	30,0—39,9	1,2	—	—	1,4	—	—	—	1,1
5	20,0—29,9	1,5	—	—	1,8	—	—	—	1,6
6	10,0—19,9	2,1	—	—	3,0	—	—	—	2,7
7	5,0—9,9	3,5	—	—	4,3	—	—	—	3,2
8	2,0—4,9	5,4	—	—	6.5	—	3,2	—	—
9	1,0—1,9	7,0	3,4	—	10	2,5	4,3	2,1	—
10	0,50—0,99	9,0	4,3	7,0	14	3,2	6,0	3,2	—
11	0,20—0,49	11	5,0	10	20	3,5	8,2	5,0	—
12	0,10—0,19	14	6,0	14	25	4,6	9,3	7,5	—
13	0,050—0,099	18	7,5	20	27	5,7	12	10	—
14	0,020—0,049	21	9,0	25	29	6,8	16	13	—
15	0,010—0,019	27	11	27	30	9,0	21	20	—
16	0,0050—0,0099	29	15	30	30	12	24	23	—
17	0,0020—0,0049	30	18	30	30	14	27	25	—
18	0,0010—0,0019	30	24	30	30	16	29	27	—
19	0,00050—0,00099	30	30	30	30	18	30	29	—
20	0,00020—0,00049	30	30	30	30	20	30	30	—
21	0,00005—0,00019	30	30	30	30	25	30	30	—
22	0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	30	—

Продолжение табл. 21

Номер интервала	Интервалы содержаний, %	Элемент или оксид					
		F	CaF_2	Cr_2O_3	Zn	Cs_2O	ZrO_2
1	60,0—69,9	—	—	—	—	—	—
2	50,0—59,9	—	—	—	—	—	—
3	40,0—49,9	—	—	1,0	—	—	—
4	30,0—39,9	—	2,0	1,2	—	—	—
5	20,0—29,9	—	2,5	1,5	1,4	—	1,2
6	10,0—19,9	—	3,5	2,0	2,1	—	1,7
7	5,0—9,9	—	5,0	2,5	2,8	—	2,1
8	2,0—4,9	6,5	7,0	3,5	4,6	—	3,2
9	1,0—1,9	8,0	9,0	4,5	6,8	10	5,0
10	0,50—0,99	10	12	6,0	9,0	12	7,0
11	0,20—0,49	12	—	7,0	11	14	9,0
12	0,10—0,19	14	—	8,5	14	18	12
13	0,050—0,099	17	—	10	18	21	16
14	0,020—0,049	20	—	11	21	25	18
15	0,010—0,019	22	—	14	25	30	21
16	0,0050—0,0099	25	—	18	27	30	24
17	0,0020—0,0049	27	—	21	29	30	27
18	0,0010—0,0019	29	—	28	30	30	30
19	0,00050—0,00099	30	—	30	30	30	30
20	0,00020—0,00049	30	—	30	30	30	30
21	0,00005—0,00019	30	—	30	30	30	30
22	0,000020—0,000049	30	—	30	30	30	30

[1] Пробы с тонкодисперсным золотом, главным образом в сульфидах (крупностью до 0,1 мм).

[2] Пробы со средним по крупности золотом в сульфидах и кварце (крупностью до 0,6 мм).

[3] Пробы с крупным, часто видимым золотом, главным образом в кварце (крупностью более 0,6 мм).

[4] Потери при прокаливании.

[5] Силикатные горные породы.

[6] Железные руды.

[7] Фосфориты.

ПРИЛОЖЕНИЕ 14
Справочное

ПОЯСНЕНИЕ ТЕРМИНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В НАСТОЯЩЕМ СТАНДАРТЕ

Стандартный образец (СО) состава горных пород и минерального сырья — материал, подготовленный специальным способом, в котором с необходимой точностью установлено содержание всех важнейших компонентов или их частей и к которому прилагается свидетельство, выдаваемое аттестующей организацией

Геологическая проба — исходный материал для приготовления СО, достаточно однородный и имеющий состав, характерный для данного типа горной породы или минерального сырья

Лабораторная проба — порошкообразный материал, соответствующий среднему составу геологической пробы, из которого берут навески для аттестационных анализов

Минимальная представительная навеска СО — масса СО, на уровне которой гарантируется однородность лабораторной пробы

Аттестационный анализ — межлабораторный анализ, выполняемый с целью установления содержания компонентов при использовании принципиально различных методов

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. ВНЕСЕН Министерством геологии СССР

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Е. П. Осико, канд. хим. наук; Т. Я. Белова, канд. хим. наук; Л. Е. Беренштейн, канд. техн. наук; Г. В. Остроумов, д-р. техн. наук

2. Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28.10.88 № 3582 стандарт Совета Экономической Взаимопомощи СТ СЭВ 5892—87 «Метрология. Стандартные образцы. Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья» введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта СССР с 01.01.89

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. Переиздание. Январь 1994 г.

Редактор **Т. С. Шеко**
Технический редактор **В. Н. Прусакова**
Корректор **В. И. Варенцова**

Сдано в набор 03.02.94. Подп. в печ. 30.03.94. Усл. печ. л. 3,02. Усл. кр.-отт. 3,02. Уч.-изд. л. 2.95. Тир. 226 экз. С 1142.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 29

gost.e-ecolog.ru