МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ИСО 11843-3— 2005

Статистические методы

СПОСОБНОСТЬ ОБНАРУЖЕНИЯ

Методология определения критического значения отклика без использования данных калибровки

(ISO 11843-3:2003, Capability of detection — Part 3: Methodology for determination of the critical value for the response variable when no calibration data are used, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (ОАО «НИЦКД»), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 125 «Статистические методы в управлении качеством продукции» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 9 декабря 2005 г. № 28)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

(Поправка)

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 августа 2006 г. № 168-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ИСО 11843-3—2005 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2007 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 11843-3:2003 «Способность обнаружения. Часть 3. Методология определения критического значения отклика без использования данных калибровки» («Capability of detection — Part 3: Methodology for determination of the critical value for the response variable when no calibration data are used», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ИЗДАНИЕ (июль 2020 г.) с Поправкой (ИУС 4—2007, ИУС 8—2007)

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO, 2003 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2006, 2020

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Введение

Идеальным требованием к способности обнаружения относительно выбранной переменной состояния является то, что с ее помощью действительное состояние исследуемой системы должно быть уверенно классифицировано либо как равное, либо как отличное от базового состояния системы. Однако из-за наличия систематических и случайных отклонений данное требование не может быть выполнено, так как в действительности все стандартные состояния, включая базовое состояние, никогда не могут быть выражены в абсолютных показателях переменной состояния. Следовательно, все состояния могут быть правильно охарактеризованы лишь в показателях отличий от базового состояния, т. е. в показателях приведенной переменной состояния.

Примечание — ISO Guide 30 и стандарт ISO 11095 не делают различия между переменной состояния и приведенной переменной состояния. Следовательно, этими двумя документами стандартное состояние бездоказательно признано известным по отношению к переменной состояния.

Кроме того, калибровка и процессы отбора проб и выборки добавляют случайные изменения к результатам измерений.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

Статистические методы

СПОСОБНОСТЬ ОБНАРУЖЕНИЯ

Методология определения критического значения отклика без использования данных калибровки

Statistical methods. Capability of detection.
Methodology for determination of the critical value for the response variable when no calibration data are used

Дата введения — 2007—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт содержит описание метода оценки критического значения отклика[1)] на основе среднего и стандартного отклонения при повторных измерениях стандартного состояния в некоторых ситуациях (см. 5.1), в которых значение приведенной переменной состояния равно нулю. Следовательно, можно сделать вывод о том, выходят ли значения отклика в действительном состоянии (исследуемая проба) за диапазон значений в стандартном состоянии.

Общие процедуры для определения критических значений отклика, приведенной переменной состояния, минимального обнаруживаемого значения описаны в ISO 11843-2. Эти процедуры применяют в ситуациях, когда существует соответствующая функция калибровки[2)], а стандартное отклонение остатка измеренных откликов либо постоянно, либо представляет собой линейную функцию, зависящую от приведенной переменной состояния. Процедура определения критического значения отклика, приведенная в настоящем стандарте, рекомендована для применения лишь в случаях, когда не используют данные калибровки.

Процедура, описанная в настоящем стандарте, рекомендована для применения в ситуациях, когда трудно получить большое количество действительных состояний, несмотря на то что может быть подготовлено большое количество базовых состояний.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

ISO 3534-1, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms (Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Общие статистические термины и термины, используемые в теории вероятностей)

ISO 3534-2, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 2: Statistical quality control (Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 2. Прикладная статистика)

ISO 3534-3, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 3: Design of experiments (Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 3. Планирование экспериментов)

ISO 5479:1997, Statistical interpretation of data — Tests for departure from normal distribution (Статистическая обработка данных. Критерии отклонения от нормального распределения)

[1)] Выходная переменная (см. ISO 3534-3, подраздел 1.2).

[2)] Аналогом функции калибровки в национальных стандартах Российской Федерации является градуировочная кривая.

Издание официальное

ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement methods [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения]

ISO 11095:1996, Linear calibration using reference materials (Калибровка линейная с использованием стандартных образцов)

ISO 11843-1:1997, Capability of detection — Part 1: Terms and definitions (Способность обнаружения. Часть 1. Термины и определения)

ISO 11843-2:2000, Capability of detection — Part 2: Methodology in the linear calibration case (Способность обнаружения. Часть 2. Методология в случае линейной калибровки)

ISO Guide 30, Terms and definitions used in connection with reference materials (Стандартные образцы. Некоторые термины и определения)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ISO 3534-1, ISO 3534-2, ISO 3534-3, ISO Guide 30, ISO 11095 и ISO 11843-1.

4 Планирование экспериментов

4.1 Общие положения

Предполагают, что метод измерений стандартизован. Известно, что метод калиброван для проведения подобных измерений, однако калибровка в конкретных условиях и при очень малых значениях приведенной переменной состояния либо не проводилась, либо была невозможна. Такой же метод измерений должен быть использован для всех повторных измерений стандартного состояния, в котором переменная состояния равна нулю, а также для действительных состояний (исследуемые образцы) в пределах совокупности измерений, для которой определено требуемое критическое значение отклика.

Измерения в действительности должны быть распределены случайным образом вокруг базового состояния.

Отрицательные значения отклика, если таковые появляются, не следует отбрасывать или изменять. Например, отрицательные значения нельзя заменять нулями.

4.2 Выбор стандартного состояния, при котором значение приведенной переменной состояния равно нулю

Одним из допущений в процедуре, описанной в настоящем стандарте, является то, что значение приведенной переменной состояния равно нулю в выбранном стандартном состоянии. Ожидаемая точность в этом случае рассмотрена в ISO 11843-2, подраздел 4.1. На практике стандартные состояния известны не в абсолютных значениях переменной состояния, а только в значениях отклонений от базового (гипотетического) состояния. Что касается настоящего стандарта, достаточно, чтобы эталонный уровень был значительно ниже значения, измеряемого используемым методом.

В случаях, когда базовое состояние зависит от качества подготовки стандартного образца, его состав должен как можно более соответствовать составу измеряемого материала, т. е. в аналитической химии выбранный холостой основной материал должен по всем параметрам быть или подобным, или идентичным образцам исследуемой серии измерений. Влияние других веществ или элементов, присутствующих в образце, а также его физического состояния может быть очень значительным. В частности, при исследовании растворов невозможно использовать чистые растворители взамен экстрактов селективной сольвентной очистки, обычно предусматриваемых методом измерений.

4.3 Повторение эксперимента

4.3.1 Количество повторений *J*

При использовании данного метода для базового состояния для получения точных оценок среднего и стандартного отклонения отклик должен быть измерен на основе достаточно большого числа *J* повторений всей процедуры. Для исследования вида распределения данных и отнесения распределения отклика к нормальному или близкому к нормальному распределению необходимо наличие достаточного

объема данных. Обычно 30 измерений достаточно, чтобы оценка стандартного отклонения отличалась не более чем на 30 % от истинного стандартного отклонения с вероятностью, близкой к 95 %.

Примечание — В некоторых ситуациях невозможно провести указанное выше количество измерений из-за ограничений на количество доступного материала или по другим причинам. В подобных ситуациях полученная оценка стандартного отклонения является недостоверной. Когда необходимо получить такую оценку s (см. s_b в 5.2) истинного стандартного отклонения σ, можно утверждать, что интервал, основанный на s, накрывает σ с заданной вероятностью $1 - \alpha$. Такой статистический интервал (доверительный интервал для величины σ) определяют (при условии что действует предположение о нормальности распределения и s является выборочным стандартным отклонением), используя распределение хи-квадрат

$$s\sqrt{\frac{\nu}{\chi^2_{1-\alpha/2}(\nu)}} < \sigma < s\sqrt{\frac{\nu}{\chi^2_{\alpha/2}(\nu)}},$$

где $\nu = J - 1$;

α — ошибка первого рода (см. введение).

Значения квантилей χ^2-распределения можно получить из стандартных таблиц.

Повторение измерений (K — количество повторений) действительного состояния (исследуемого образца) позволяет до некоторой степени снизить критическое значение отклика [см. формулу (4)], хотя для этого необходимо тщательно изучить возможные финансовые ограничения.

4.3.2 Однотипность повторений

При отборе проб базового состояния для измерения отклика необходимо полностью следовать процедуре отбора проб в пределах общего метода.

Если доступны стандартные образцовые вещества, то следует использовать их, поскольку однородность этих образцов уже была тщательно исследована.

Возможности проявления некоторых поверхностных факторов, таких как электростатическое влияние, осаждение, приводящих к неидентичности образцов, следует всегда принимать во внимание.

4.3.3 Возможные факторы негативного влияния

Изменение возможных факторов негативного влияния во время измерений должно быть минимизировано (см. ISO 11843-2, подраздел 4.1).

5 Расчет критического значения отклика y_c

5.1 Основной метод

В соответствии с ISO 11843-1 критическое значение y_c — это такое значение отклика y, при превышении которого делают вывод о том, что система не находится в базовом состоянии. Критическое значение выбирают таким образом, что при нахождении системы в базовом состоянии подобный вывод возможен лишь с небольшой вероятностью α, т. е. критическое значение является минимальным значимым значением измерения или сигнала, используемым для его выделения по отношению к фону (шуму).

Решение «обнаружено» или «не обнаружено» принимают путем сравнения арифметического среднего результатов измерений, полученных для действительного состояния $\bar{y}_a$, с критическим значением y_c соответствующего распределения. Вероятность того, что арифметическое среднее измеренных значений $\bar{y}_a$ превысит критическое значение y_c для распределения в базовом состоянии ($x = 0$), должна быть не больше заданной вероятности α.

Для критического значения y_c справедливо неравенство

$$P(\bar{y}_a > y_c \mid x = 0) \le \alpha. \qquad (1)$$

Примечание — $P(\bar{y}_a > y_c \mid x = 0)$ обозначает вероятность того, что $\bar{y}_a > y_c$ при условии $x = 0$.

Для непрерывного распределения неравенство (1) может переходить в равенство, а для дискретного распределения (например, пуассоновского распределения), для которого не все значения α возможны, неравенство (1) имеет вид строгого неравенства.

Если выполнены следующие условия:

a) y имеет нормальное распределение со стандартным отклонением σ_0,

b) образцы в действительном состоянии максимально однородны,

c) измерения объективны,

критическое значение отклика вычисляют по упрощенной формуле (1)

$$y_c = \overline{y}_b \pm z_{1-\alpha}\sigma_0\sqrt{\frac{1}{J}+\frac{1}{K}}, \quad (2)$$

где $z_{1-\alpha}$ — квантиль нормированного нормального распределения уровня $1 - \alpha$;

σ_0 — стандартное отклонение холостого сигнала (или концентрации) нулевой гипотезы (истинное значение $x = 0$);

J — количество повторений определения базового состояния;

$\overline{y}_b$ — арифметическое среднее повторений определения базового состояния;

K — количество определений действительного состояния.

Примечание — В формуле (2) знак «+» используют тогда, когда значение отклика увеличивается с повышением уровня приведенной переменной состояния, а знак «–» используют тогда, когда значение отклика уменьшается с повышением уровня приведенной переменной состояния.

Если в качестве оценки σ_0 используют s_0, квантиль $z_{1-\alpha}$ заменяют соответствующим квантилем t-распределения Стьюдента с ν степенями свободы, т. е.

$$y_c = \overline{y}_b \pm t_{1-\alpha}(\nu)s_0\sqrt{\frac{1}{J}+\frac{1}{K}}. \quad (3)$$

Примечание — В формуле (3) знаки «+» и «–» используют так же, как в формуле (2).

Если известно, что значение переменной состояния в базовом состоянии для любых обозримых и разумных целей равно нулю, т. е. «базис» для отклика известен с незначительной ошибкой, то $\sigma_0 = \sigma_b$ и в качестве оценки для σ_b используют стандартное отклонение повторных определений отклика в базовом состоянии s_b. Этот способ получения экспериментальной оценки σ_0 рассмотрен в настоящем стандарте.

5.2 Практические вычисления

Повторяющиеся измерения отклика в базовом состоянии должны быть исследованы на согласованность с нормальным распределением с помощью методов, приведенных в ИСО 5479, или других методов.

Для целей настоящего стандарта выполняют J повторений измерения отклика в базовом состоянии в пределах серии измерений. Таким образом, выборочное среднее y, вычисляемое по формуле

$$\overline{y}_b = \frac{1}{J}\sum_{j=1}^{J} y_j,$$

является оценкой математического ожидания y_0 для y, а выборочное стандартное отклонение y, вычисляемое по формуле

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{J}\left(y_j - \overline{y}_b\right)^2}{J-1}},$$

является оценкой σ_b.

Оценку критического значения отклика вычисляют следующим образом

$$y_c = \overline{y}_b \pm t_{1-\alpha}(\nu)s_b\sqrt{\frac{1}{J}+\frac{1}{K}}, \quad (4)$$

где число степеней свободы $\nu = J - 1$. Статистический критерий является односторонним, α обычно приравнивают 0,05, как это рекомендовано ISO 11843-1, а соответствующий квантиль t-распределения Стьюдента определяют по стандартным таблицам.

Примечание — В формуле (4) знаки «+» и «–» используют так же, как и в формуле (2).

Формулу (5) применяют непосредственно в ситуации, когда выполняют единственное определение на исследуемом образце

$$y_c = \overline{y}_b \pm t_{1-\alpha}(\nu) s_b \sqrt{\frac{1}{J} + 1}. \quad (5)$$

Примечание — В формуле (5) знаки «+» и «–» используют так же, как и в формуле (2).

5.3 Составление отчета

Количество измерений отклика в базовом состоянии J, а также стандартное отклонение s_b должны быть зафиксированы для данной серии измерений. Количество повторений для отклика в действительном состоянии K также должно быть зафиксировано в отчете. Кроме того, в отчете должны быть зафиксированы выбранное значение α (обычно принимают 0,05), критическое значение, вычисленное для установленного количества повторений для отклика в базовом и действительном состояниях. Все вышеперечисленные параметры приведены в таблице 1.

Если среднее из K повторных определений в действительном состоянии не превышает критического значения, можно утверждать, что между действительным и базовым состояниями нет различия. Однако среднее для действительного состояния должно быть приведено в отчете в соответствии с фактическими расчетами, а не приравнено к нулю.

Таблица 1 — Критическое значение отклика и соответствующие экспериментальные данные

Количество повторений для отклика в базовом состоянии	J
Количество повторений для отклика в действительном состоянии	K
Выбранное значение α (значение по умолчанию 0,05)	α
Среднее значение отклика в базовом состоянии	$\overline{y}_b$
Среднее значение отклика в действительном состоянии	$\overline{y}_a$
Стандартное отклонение отклика в базовом состоянии	s_b
Критическое значение отклика, полученное упрощенным методом, описанным в настоящем стандарте, без использования данных калибровки	y_c

Приложение А
(обязательное)

Используемые обозначения

b_2 — тестовая статистика для эксцесса.

J — количество повторений измерений отклика в базовом состоянии, когда переменная состояния равна нулю (холостая проба).

$j = 1, 2, \ldots, J$ — переменная, соответствующая действиям, осуществляемым в базовом состоянии, когда переменная состояния равна нулю (холостая проба).

K — количество повторений измерений отклика в действительном состоянии (образец).

P — вероятность.

s — оценка стандартного отклонения отклика.

s_b — оценка стандартного отклонения отклика, когда переменная состояния равна нулю (холостая проба).

s_0 — оценка стандартного отклонения измеренного отклика в базовом состоянии.

t — статистика распределения Стьюдента.

W — тестовая статистика критерия Шапиро — Уилкса.

x — значение приведенной переменной состояния.

y — значение отклика.

$\overline{y}_b$ — арифметическое среднее измеренных откликов в базовом состоянии.

$\overline{y}_a$ — арифметическое среднее измеренных откликов в действительном состоянии (образец).

y_c — критическое значение отклика.

y_j — значение j-го измерения отклика на конкретном уровне и в конкретной серии.

y_0 — математическое ожидание отклика при нулевом значении переменной состояния.

$z_{1\ \alpha}$ — квантиль нормального распределения уровня $(1 - \alpha)$.

α — уровень значимости или вероятность ошибки первого рода (вероятности ошибочного обнаружения того, что система вышла из базового состояния, когда в действительности она находится в базовом состоянии).

$1 - \alpha$ — уровень доверия.

$\nu = J - 1$ — степени свободы t-статистики или χ^2-статистики.

σ — истинное стандартное отклонение.

σ_0 — истинное стандартное отклонение отклика в базовом состоянии.

σ_b — истинное стандартное отклонение отклика при нулевом значении переменной состояния (холостая проба).

χ^2 — случайная величина с распределением хи-квадрат.

Приложение В
(справочное)

Примеры

В.1 *Пример 1*

Измерение массовой доли кадмия в пробе грунта BCR с использованием атомной эмиссии после настаивания в царской водке

Пробы стандартного образца легкого песчаного грунта CRM 142 массой 0,5 г были проанализированы на содержание кадмия. По другим данным известно, что реальное содержание кадмия не превышает критического предела, присущего используемому методу измерений (составляет примерно 1/10 критического уровня). Пробы были одновременно настоены в царской водке (групповая технология), отфильтрованы, и их объем доведен до 25 $см^3$ для спектроскопии. Было проведено $J = 30$ считываний в пределах одной серии измерений с использованием 24-канального спектрометра с индуктивно связанной плазмой, измеряющего массовую долю кадмия при длине волны на уровне 226 нм, и с последующей корректировкой на смещение.

Таблица В.1 — Результаты эмиссионного спектрального анализа кадмия при длине волны 226 нм проб образца грунта CRM 142

Отклик, мВ					
2,170	2,211	2,206	2,229	2,215	2,210
2,191	2,189	2,215	2,186	2,183	2,189
2,145	2,159	2,209	2,169	2,194	2,188
2,203	2,192	2,191	2,203	2,175	2,203
2,174	2,193	2,171	2,182	2,178	2,172

После проведения нескольких тестов на обнаружение отличий от нормального распределения (асимметрия, эксцесс, критерий Шапиро — Уилкса) и выявления резко выделяющихся значений был сделан вывод о том, что нет значительного отклонения от нормального распределения.

Значение квантиля Стьюдента (односторонний интервал) для 29 степеней свободы и $\alpha = 0,05$ в соответствии со стандартными таблицами: $t_{1-\alpha}(\nu) = t_{0,95}(29) = 1,699$.

Среднее значение откликов $\overline{y}_b = 2,1898$ мВ, стандартное отклонение $s_b = 0,0186$ мВ.

Три повторных измерения были выполнены одновременно на подобном образце грунта, и были получены отклики: 2,177; 2,183 и 2,161 мВ.

В соответствии с формулой (4) было рассчитано критическое значение отклика трех повторных измерений для фактического образца с точностью до трех десятичных знаков после запятой

$$y_c = 2,1898 + 1,699 \cdot 0,0186 \sqrt{\frac{1}{30} + \frac{1}{3}} = 2,1898 + 0,0191 = 2,209 \text{ мВ}.$$

Полученные результаты приведены в таблице В.2.

Таблица В.2 — Критическое значение отклика для кадмия, полученное с использованием атомной эмиссии при длине волны 226 нм из образца грунта CRM 142

Количество повторений для отклика в базовом состоянии	30
Количество повторений для отклика в действительном состоянии	3
Выбранное значение α (по умолчанию 0,05)	0,05
Среднее значение отклика в базовом состоянии	2,1898 мВ
Среднее значение отклика в действительном состоянии	2,1737 мВ
Стандартное отклонение отклика в базовом состоянии	0,0186 мВ
Критическое значение отклика, полученное упрощенным методом, описанным в настоящем стандарте, без использования данных калибровки	2,209 мВ

Критическое значение отклика не было превышено, нет различия между базовым состоянием и опытным образцом.

Примечание — Полученное критическое значение намного больше значения для полного процесса с использованием только реагентов (такое значение — 0,815 мВ) и намного больше значения, заявленного производителем прибора для определения содержания ионов кадмия в «чистом» водном растворе (такое значение — примерно 0,027 мВ).

В.2 *Пример 2*

Определение химического потребления кислорода водой с использованием титриметрического метода

Необходимо отметить, что функция калибровки[1)] для данной процедуры измерений химического потребления кислорода водой является монотонно убывающей: по мере увеличения объема потребления кислорода водой объем свободного кислорода уменьшается и, соответственно, уменьшается объем раствора железоаммонийных квасцов [железо (III) аммоний сульфат], использованный в процессе титрования.

Для определения химического потребления кислорода водой (в миллилитрах) в процессе титрования с использованием 0,060 моль/л раствора железоаммонийных квасцов было измерено 30 холостых проб (см. таблицу В.3).

Таблица В.3 — Определение химического потребления кислорода водой титриметрическим методом

Объем раствора железоаммонийных квасцов, израсходованный в процессе титрования, $см^3$					
19,77	19,71	19,77	19,94	19,92	19,84
19,77	19,71	19,77	19,91	19,95	19,88
19,78	19,71	19,85	19,94	19,94	19,77
19,78	19,80	19,85	19,91	19,94	19,76
19,76	19,83	19,78	19,91	19,83	19,80

После проведения нескольких испытаний на выявление отклонений от нормального распределения (асимметрия, эксцесс, критерий Шапиро — Уилкса) и выявления резко выделяющихся значений (единичный критерий Граббса, двойной критерий Граббса) был сделан вывод, что есть незначительное отклонение от нормального распределения: критерий для эксцесса не выполняется при $\alpha = 0,01$ ($b_2 = 1,737$ против критических значений 1,79 и 5,12), а критерий Шапиро — Уилкса не выполняется для $\alpha = 0,05$ ($W = 0,9045$ против критических значений 0,900 при $\alpha = 0,01$ и 0,927 при $\alpha = 0,05$). Распределение исходных данных может быть описано как близкое к нормальному, поскольку результаты двух тестов указывают на нормальное распределение. Однако даже частотная диаграмма распределения указывает на возможность того, что результаты принадлежат двум распределениям. Следовательно, на практике необходимо убедиться в том, что в лаборатории, приводящей данные по откликам, нет ошибок при выполнении записей. Если делают вывод о правильной регистрации данных, критическое значение отклика при однократном измерении действительного состояния (опытного образца) рассчитывают следующим образом

Среднее значение откликов равно $\overline{y}_b = 19,829$ $см^3$, а стандартное отклонение $s_b = 0,0774$ $см^3$.

Значение квантиля распределения Стьюдента (односторонний интервал) для 29 степеней свободы и $\alpha = 0,05$ определено по стандартным таблицам: $t_{1-\alpha}(\nu) = t_{0,95}(29) = 1,699$.

В соответствии с формулой (5), поскольку функция калибровки[1)] убывает, требуется использовать знак «–», а не «+». Следовательно, критическое значение отклика с точностью до двух десятичных знаков после запятой для единичных измерений опытного образца имеет вид

$$y_c = 19,829 - 1,699 \cdot 0,0774\sqrt{\frac{1}{30}+1} = 19,829 - 0,1337 = 19,70 \text{ см}^3.$$

Полученные результаты приведены в таблице В.4.

Таблица В.4 — Критические значения отклика для определения химического потребления кислорода водой титриметрическим методом

Количество повторений отклика в базовом состоянии	30
Количество повторений отклика в действительном состоянии	1

[1)] Аналогом функции калибровки в национальных стандартах Российской Федерации является градуировочная кривая.

Окончание таблицы В.4

Выбранное значение α (по умолчанию 0,05)	0,05
Среднее значение отклика в базовом состоянии	19,829 $см^3$
Стандартное отклонение отклика в базовом состоянии	0,0774 $см^3$
Критическое значение отклика, полученное упрощенным методом, описанным в настоящем стандарте, без использования данных калибровки	19,70 $см^3$

Поскольку объем 0,060 моль/$дм^3$ раствора железоаммонийных квасцов [железо (III) аммоний сульфат], израсходованный в процессе титрования, для действительного состояния (опытного образца) не ниже 19,70 $см^3$, нет различия между базовым состоянием и опытным образцом.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3534-1	—	*, 1)
ISO 3534-2	—	*, 2)
ISO 3534-3	—	*
ISO 5479:1997	—	*, 3)
ISO 5725-2:1994	—	*, 4)
ISO 11095:1996	—	*, 5)
ISO 11843-1:1997	—	*, 6)
ISO 11843-2:2000	—	*, 7)
ISO Guide 30	IDT	ГОСТ ISO Guide 30—2019 «Стандартные образцы. Некоторые термины и определения»

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичный стандарт.

1) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 3534-1—2019.
2) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 3534-2—2019.
3) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5479—2002.
4) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002.
5) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 11095—2007.
6) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 11843-1—2007.
7) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 11843-2—2007.

УДК 658.562.012.7:65.012.122:006.354 МКС 03.120.30

Ключевые слова: стандартное состояние, стандартный образец, приведенная переменная состояния, критическое значение переменной состояния

Редактор переиздания *Ю.А. Расторгуева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 20.07.2020. Подписано в печать 30.09.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru stinfo.ru

к ГОСТ ИСО 11843-3—2005 Статистические методы. Способность обнаружения. Методология определения критического значения отклика без использования данных калибровки

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения | AM | Минторгэкономразвития

(ИУС № 8 2007 г.)

к ГОСТ ИСО 11843—3—2005 Статистические методы. Способность обнаружения. Методология определения критического значения отклика без использования данных калибровки

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Беларусь | BY | Госстандарт Республики Беларусь

(ИУС № 4 2007 г.)

gost.e-ecolog.ru