МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

МУ 6/113-30-19-83

Черкассы 1985

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ГИПХ

ВНИИМС

ОКБА НПО "Химавтоматика"

Отделение НИИТЭХИМа (г. Черкассы)

УТВЕРЖДЕНО
первым заместителем Министра
химической промышленности
Л. И. Осипенко
I5 августа I983 г.

УТВЕРЖДЕНО
первым заместителем Министра
по производству минеральных
удобрений А. А. Кочетковым
9 августа I983 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

МУ 6/II3-30-I9-83

Издание официальное

Черкассы I985

РАЗРАБОТАНЫ ГИПХ

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

Ответственные исполнители: П. А. Бабкин,
к.т.н. Д. А. Гильманова

ВНИИМС

Заместитель директора к.т.н. Э. Э. Зульфугарзаде

Ответственный исполнитель В. В. Пебалк

ОКБА НПО "ХИМАВТОМАТИКА"

Генеральный директор Ю. М. Лужков

Ответственный исполнитель В. А. Самойлов

СОГЛАСОВАНЫ Заместитель начальника Управления автоматизации Минхимпрома Л. Ф. Алалуев

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

Министерство Обороны (письмо от 20.06.83 № I490)

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

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

Срок введения с I5 октября I985 г.

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

государственных и отраслевых стандартах, стандартах предприятий;

технических условиях на химическую продукцию;

соответствующих разделах другой технической документации.

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

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

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

I.3. Числовые значения показателей точности измерений, обеспечиваемых методикой, определяются разработчиком в процессе разработки методики и ее метрологической аттестации.

I.4. Показатели точности измерений, определенные разработчиком, должны быть сопоставлены с нормируемыми показателями точности измерений, заданными в ТЗ, с целью установления пригодности МВИ к применению.

I.5. Значения показателей точности измерений устанавливаются в диапазоне определяемых концентраций (массовой, молярной) или другой измеряемой величины при нормальных условиях и фиксируемых значениях мешающих компонентов.

I.6. Нормальные условия определяются диапазоном значений внешних влияющих величин, совокупное воздействие которых на ре-

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

I.7. Нормальными условиями выполнения измерений следует считать условия, характеризуемые пределами допускаемых изменений наиболее распространенных внешних влияющих физических величин, указанных в табл. I.

Таблица I

Влияющая величина	Номинальное значение	Пределы допускаемых изменений (±)
Температура воздуха в помещении лаборатории, °С	20	2, 5, I0, I5
Атмосферное давление:		
кПа	I0I,3	6,0; 8,0; I0,0
мм рт.ст.	760	25, 30, 40
Относительная влажность воздуха в помещении лаборатории, %	60	I0, I5, 20

I.8. Допускается не приводить в МВИ диапазонов значений тех внешних влияющих физических величин, которые, как установлено в результате теоретических или экспериментальных исследований, незначительно воздействуют на показатели точности измерений, определяемые в соответствии с п. I.6.

I.9. Если не выполняются требования пп.I.6 и I.7 настоящих методических указаний, рекомендуется с помощью специальных технических средств или приемов уменьшить влияние внешних физических величин на результат измерения (анализа), например, использовать системы кондиционирования воздуха, термостатированные помещения, ввести поправочные коэффициенты или индивидуальную градуировку при проведении анализа и т.д.

I.I0. Пробы, отбираемые для выполнения измерения (анализа), должны быть однородными, представительными и стабильными.

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

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

2. НОМЕНКЛАТУРА НОРМИРУЕМЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

Основные термины и определения даны в приложении 1.

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

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

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

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

2.5. Устанавливается следующая номенклатура нормируемых показателей точности измерений:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа ± ... при доверительной вероятности 0,95";

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

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа ± ... при доверительной вероятности 0,95".

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

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата измерения ± ... при доверительной вероятности 0,95".

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

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

Пределы допускаемого значения относительной суммарной погрешности результата анализа ± ... при доверительной вероятности $P = 0,95$";

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

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

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

3.I.3. При указании границ систематической погрешности к приведенным формулировкам (пп. 3.I-3.I.2) перед указанием пределов допускаемого значения суммарной погрешности добавляется следующая формулировка: "Пределы допускаемого значения систематической составляющей погрешности измерения ± ...".

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

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

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

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

Таблица 2

Измеряемая величина	Допускаемое расхождение	Пределы допускаемого значения суммарной погрешности

Примечание. При задании нормируемых показателей точности измерений в виде таблицы изменение показателей точности для границ смежных поддиапазонов не должно превышать I/3 значения показателя точности. При невыполнении этого условия показатели точности измерений должны задаваться в виде функциональной зависимости (формул, графиков).

3.3. Значения допускаемого расхождения, среднего квадрати-

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

4. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В МЕТОДИКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

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

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

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

Когда отношение нижней и верхней границ измеряемой величины больше 4, необходимо разделить диапазон измерений на интервалы и набрать и обработать статистические данные согласно пп. 3.2, 4.I (вариант I), 4.2, 4.3 МУ на граничных значениях смежных интервалов (поддиапазонов). Например, имеют диапазон измеряемых массовых концентраций от I до 80 мг/л. Получают 4 интервала (мг/л): от I до 4, от 4 до I6, от I6 до 32 и от 32 до 80. Измерения проводят на концентрациях I, 4, I6, 32 и 80 мг/л.

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

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

4.3. Определение доверительных границ случайной составляющей погрешности.

4.3.I. По каждой пробе:

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

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

4.3.I.2. Исключают анормальные результаты наблюдений (определений) по β-критерию в соответствии с ГОСТ II.002-73. Находят максимальный (минимальный) результат определения и вычисляют отношение

$$\frac{|X_{ij\ max(min)} - \bar{X}_i|}{S_i},$$

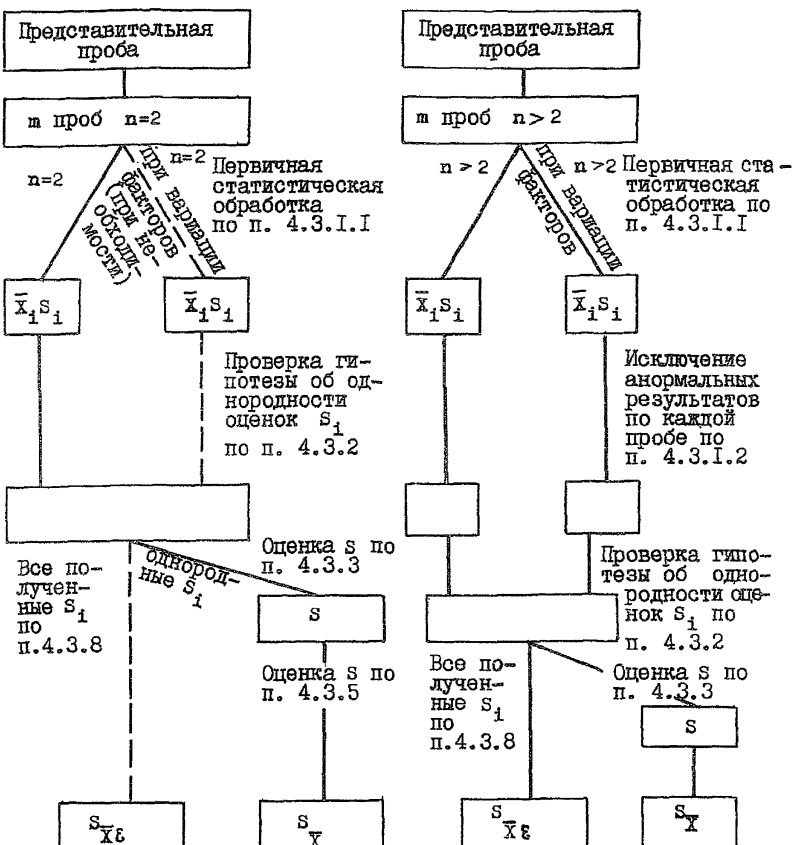


Схема статистической обработки экспериментальных данных

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

2. Основные условные обозначения приведены в приложении 2.

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

4.3.I.3. В случае исключения аномальных результатов необходимо вновь рассчитать значения $\bar{X}_i$ и S_i по формулам

$$\bar{X}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}}{n_i}; \quad S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{n_i - 1}},$$

где n_i – число наблюдений (определений) после исключения аномальных результатов по п. 4.3.I.2.

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

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

Вычисляют отношение

$$g_{max} = \frac{S^2_{i\ max}}{\sum_{i=1}^{m} S_i^2},$$

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

Рассчитанное g_{max} сравнивают с табулированным значением $g_{табл}$ (приложение 5).

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

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

которым определено $S^2_{i\ max}$, исключают, а оставшиеся данные вновь проверяют на однородность.

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

После проверки однородности дисперсий по п. 4.3.2.I и исключения анормальных результатов по п. 4.3.I.2 гипотеза о принадлежности экспериментальных данных нормальному распределению может быть проверена по ГОСТ 8.207-76.

4.3.3. По числу оставшихся после проверок S^2_i рассчитывают средневзвешенную оценку среднего квадратического отклонения S:

при равном числе наблюдений (определений) во всех пробах по формуле

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

где $m' = W'V$; W' – число проб в каждой партии, оставшихся после исключения $S^2_{i\ max}$ по п. 4.3.2.I;

при разном числе наблюдений (определений) в пробах по формуле

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

где $f_i = (n_i - 1)$;

S_i^2 – дисперсия i-той пробы;

N' – суммарное количество определений, оставшихся после исключения по п. 4.3.2.I.

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

Проверив их однородность по критериям Кохрена, Фишера или Бартлета по пп. 4.3.2.I, 4.3.2.2, в случае однородности диспер-

сий S^2_{cq} рассчитывают S_c по формулам п. 4.3.3 с учетом того, что в данном случае m и m' – общее число значений измеряемой величины.

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

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

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

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

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

при равном числе параллельных наблюдений (определений)

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

при разном числе параллельных наблюдений (определений)

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

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

Для сравнения нескольких средних значений применяется критерий Фишера $F(f_1, f_2)$ при соответствующем уровне значимости α (в данном случае принимается, что $f_1 = m'-1$, $f_2 = \sum_{i=1}^{m'} f_i$).

Находят средние значения $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$, $\bar{X}_3$, ..., $\bar{X}_m$, с соответствующими дисперсиями S_1^2, S_2^2, S_3^2, ..., S_m^2, и числами степеней свободы по пробам f_1, f_2, f_3, ..., f_m. Затем рассчитывают отношение $\frac{\bar{S}^2}{S_o^2}$ и сравнивают его с табличным (приложение 6).

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

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

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

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

В случае невыполнения неравенства $F_H \leqslant \frac{\bar{S}^2}{S_o^2} \leqslant F_B$ из массива экспериментальных данных выбирают наименьшее среднее арифметическое данного значения измеряемой величины $\bar{X}_i$ для вычисления S, $S_{\bar{X}}$, d, ε, Θ, Δ в относительной форме.

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

$$d = kS,$$

где k - значение стьюдентизированного размаха при доверительной вероятности P = 0,95, числе степеней свободы $f = \sum_{i=1}^{m'} f_i = \sum_{i=1}^{m'} (n_i - 1) = N' - m'$ и числе параллельных определений n_a (приложение 8).

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

$$\varepsilon = tS_{\overline{X}\varepsilon},$$

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

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

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

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

$$S_{\overline{X}\varepsilon} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} S_i^2}{mn_a}},$$

в случае разного числа наблюдений (определений) в пробах

$$S_{\overline{X}\varepsilon} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} (n_i - 1)S_i^2}{\sum_{i=1}^{m} f_i n_a}},$$

для $n = 2$

$$S_{\overline{X}\varepsilon} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} (n_i - 1)S_i^2}{(N - m)n_a}},$$

для $n \geq 2$, если исключались анормальные результаты по п.4.3.I.2,

$$S_{\overline{X}\varepsilon} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} (n_i - 1)S_i^2}{(N' - m)n_a}}.$$

Если по п. 4.3.2 $S_{i\ max}^2$ не исключались, то $S_{\overline{X}\varepsilon} = S_{\overline{X}}$.

4.4. Определение доверительных границ систематической составляющей погрешности.

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

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

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

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

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

Релятивизация достигается для:

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

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

"реактивной" погрешности - введением в процедуру анализа сравнения результатов измерений на анализируемой и "холостой" пробах.

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

Чтобы достигнуть этого, измерения выполняются несколькими

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

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

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

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

использованием приема удвоения в сочетании с методом добавок;

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

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

4.4.4.I. Стандартный образец, используемый для оценки систематической погрешности, должен соответствовать требованиям ГОСТ 8.3I5-78 и ГОСТ 8.3I6-78. Погрешность определения аттестованной характеристики стандартного образца не должна превышать I/3 указанного в ТЗ предела допускаемого значения суммарной погрешности аттестуемой методики анализа.

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

Затем находят среднее квадратическое отклонение результата анализа $S_{(\bar{X})} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (X_i - \bar{X})^2}{N(N-1)}}$ при $N \geq 5$. Определяют отношение $\frac{\Theta}{S_{(\bar{X})}}$. Если $\frac{\Theta}{S_{(\bar{X})}} \geq 8$, число определений (N = 5) достаточно. При $\frac{\Theta}{S_{(\bar{X})}} < 8$ число определений следует увеличивать до тех пор, пока это соотношение не будет больше или равно 8. Максимальное число определений (не более 30) может быть ограничено

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

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

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

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

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

Для определения аддитивной систематической погрешности применяют прием удвоения: сначала проводят многократное (не менее N) N_1 определение концентрации ($\bar{X}_1$) в пробе, а затем многократное (не менее N) N_2 определение в пробе удвоенной концентрации ($\bar{X}_2$). Число определений N должно быть ограничено соответственно условиями п. 4.4.4.I.

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

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

$$\bar{X}_2 = a + 2bX_g,$$

тогда $a = \bar{X}_2 - 2\bar{X}_1$.

В случае уменьшения концентрации в 2 раза

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

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

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

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

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

Для оценки мультипликативной систематической погрешности в анализируемую пробу с концентрацией компонента $\bar{X}_1$ ($\bar{X}_2$), определенной по методике, вводят с помощью средств дозирования с нормированным пределом допускаемых значений погрешности добавку с этого же компонента и по многократным определениям (не менее N), число которых ограничивается соответственно условием п.4.4.4.I, вновь находят результат анализа $\bar{X}_3$. Затем сравнивают $\bar{X}_3$ с $\bar{X}_1$ ($\bar{X}_2$) и находят угловой коэффициент b по формулам:

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

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

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

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

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

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

Абсолютное значение мультипликативной составляющей погрешности определяют по формуле

$$\theta_b = (b - 1)X_g = \left(\frac{\bar{\bar{X}}_3 - \bar{\bar{X}}_1}{c} - 1\right)X_g.$$

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

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

$$\theta_X = \theta_a + \theta_b.$$

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

Примечание. Следует иметь в виду, что поправка определяется по СО или методом добавок перед проведением анализа.

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

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

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

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

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

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

t – параметр распределения Стьюдента (приложение 7);

$\bar{S}_{\bar{X}}$ – средневзвешенное СКО, определяемое по формуле

$$\bar{S}_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{P=1}^{L=2} f_{Pi} S^2_{P\bar{X}}}{\sum_{P=1}^{L=2} f_{Pi}}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m_1'} f_{1i} S^2_{1\bar{X}} + \sum_{i=1}^{m_2'} f_{2i} S^2_{2\bar{X}}}{\sum_{i=1}^{m_1'} f_{1i} + \sum_{i=1}^{m_2'} f_{2i}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m_1'} (n_{1i} - 1) S^2_{1\bar{X}} + \sum_{i=1}^{m_2'} (n_{2i} - 1) S^2_{2\bar{X}}}{\sum_{i=1}^{m_1'} n_{1i} + \sum_{i=1}^{m_2'} n_{2i} - 2}}.$$

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

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

$$\Theta = |\bar{\bar{X}} - \bar{\bar{X}}_К|,$$

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

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

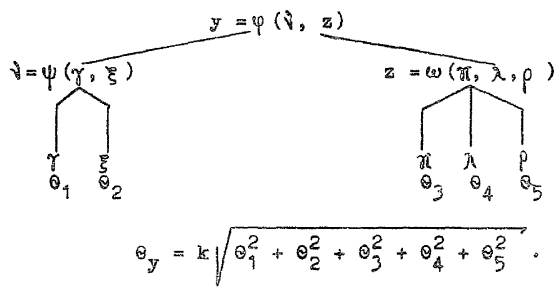
Таблица 3

Определяемый компонент (измеряемая характеристика)	Аттестуемая методика	Контрольная методика

4.4.4.4. Для оценки систематической погрешности расчетным путем проводят поэтапное исследование возможных источников систематических погрешностей после выявления погрешности по пп. 4.4.4.I и 4.4.4.2.

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

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



$$\theta_y = k\sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 + \theta_4^2 + \theta_5^2}\,.$$

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

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

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

θ_r – составляющая неисключенной систематической погрешности;

m_c – количество источников, вызывающих систематические погрешности.

Пример расчета дан в приложениях 9 и 10.

4.5. Определение доверительных границ суммарной погрешности результата анализа.

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

Если $\frac{\Theta}{S_{\bar{X}\varepsilon}} < 0{,}8$, то неисключенными систематическими погрешностями пренебрегают. Тогда $\Delta = \varepsilon$.

Если $\frac{\Theta}{S_{\bar{X}\varepsilon}} > 8$, то пренебрегают случайными погрешностями. Тогда $\Delta = \Theta$.

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

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

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

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

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{r=1}^{m_c} \Theta_r^2}{3} + S_{\bar{X}\varepsilon}^2}.$$

Коэффициент K вычисляют по формуле

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta}{S_{\bar{X}\varepsilon} + \sqrt{\frac{\sum_{r=1}^{m_c} \Theta_r^2}{3}}},$$

где ε – доверительные границы случайной погрешности;

Θ – доверительные границы неисключенной систематической погрешности результата анализа.

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

для узкого диапазона измерений по одному значению Δ и d,

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

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

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

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

Приложение I

Основные термины и определения

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

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

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

Основные условные обозначения

n – число определений в каждой пробе;

n_i – число определений в i-той пробе, оставшихся после исключения анормальных результатов наблюдений (определений);

W – число проб в одной партии;

V – число партий;

m – общее число проб, $m = WV$;

N – суммарное количество наблюдений;

n_a – число определений, из которых рассчитывается результат анализа;

X_{ij} – результат отдельного наблюдения (определения);

$\overline{X}_i$ – среднее арифметическое результатов наблюдений (определений) в каждой пробе;

$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое всех определений (наблюдений);

S_i – оценка среднего квадратического отклонения результата определения (наблюдения) для i-той пробы;

S – средневзвешенная оценка среднего квадратического отклонения, найденная по всем пробам;

S_c – средневзвешенная оценка среднего квадратического отклонения при данном значении измеряемой величины (например, концентрации и т.п.);

$S_{\overline{X}}$ – среднее квадратическое отклонение результата измерения при данном числе наблюдений (параллельных определений);

d – допускаемое расхождение между параллельными определениями (наблюдениями);

P – доверительная вероятность;

ε – доверительная граница случайной составляющей погрешности результата измерения;

Θ – доверительная граница неисключенной систематической погрешности результата измерения;

Δ – доверительная граница суммарной погрешности результата измерения;

f – число степеней свободы для m проб;

L – число методик;

f_i – число степеней свободы для i-той пробы, где $f_i = n_i - 1$;

t – параметр распределения Стьюдента при соответствующем уровне значимости;

k – значение стьюдентизированного размаха для доверительной вероятности $P = 0,95$;

α – уровень значимости;

j – индекс числа параллельных определений в каждой пробе (от I до n_i);

i – индекс пробы (от I до W);

l – индекс партии (от I до V);

p – индекс методики (от I до L);

b – число значений измеряемой величины в диапазоне измерений;

m_c – количество источников, вызывающих систематические погрешности;

r – индекс источника неисключенной систематической погрешности;

q – индекс числового значения измеряемой величины (от I до b);

m' – общее число проб после проверки дисперсий на однородность;

W' – число проб в одной партии после проверки дисперсий на однородность;

N' – суммарное количество наблюдений (определений) после исключения анормальных результатов наблюдений (определений) и проверки дисперсий на однородность

Пример представления экспериментальных данных

Количество партий $V=2$	Количество проб $W=8$	Количество определений по пробе $n=3$	Результат определения	Среднее арифметическое значение по пробе	Отклонение от среднего арифметического значения по пробе	Квадрат отклонения результата определения	Сумма квадратов отклонений	Дисперсия по пробе	Среднее арифметическое значение по всем пробам и партиям	Отклонение от среднего арифметического значения	Средневзвешенная оценка СКО	Доверительные границы случайной составляющей погрешности	Допускаемое расхождение между параллельными определениями
индекс партии l	индекс пробы i	индекс определения j	X_{ij}	$\bar{X}_i$	ΔX_{ij}	ΔX_{ij}^2	$\sum_{j=1}^{3} \Delta X_{ij}^2$	$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{3} \Delta X_{ij}^2}{3-1}$	$\bar{\bar{X}} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \ldots + \bar{X}_{16}}{16}$	$\Delta X = \lvert \bar{X}_i - \bar{\bar{X}} \rvert$	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{16} S_i^2}{16}}$	$\varepsilon = t \frac{S_{\bar{X}\varepsilon}}{\sqrt{n_a}}$	$d = kS$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		I	0,009		0,000	–							
I	I	2	0,0II	0,009	–0,002	0,000004	0,000008	0,000004		+0,00I			
		3	0,007		+0,002	0,000004							
		I	0,0I0		–0,00I	0,000001							
I	2	2	0,008	0,009	+0,00I	0,000001	0,000002	0,000001		+0,00I			
		3	0,009		0,000	–							
		I	0,006		+0,00I	0,000001							
I	3	2	0,009	0,007	–0,002	0,000004	0,000005	0,0000025		–0,00I			
		3	0,007		0,000	–							
		I	0,007		0,000	–							
I	4	2	0,008	0,007	–0,00I	0,000001	0,000001	0,0000005		–0,00I			
		3	0,007		0,000	–							
		I	0,006		0,000	–							
I	5	2	0,007	0,006	–0,00I	0,000001	0,000001	0,0000005		–0,002			
		3	0,006		0,000	–							
		I	0,0I0		–0,00I	0,000001							
I	6	2	0,008	0,009	+0,00I	0,000001	0,000003	0,0000015		+0,00I			
		3	0,008		+0,00I	0,000001							

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4
		I	0,009		-0,00I	0,00000I							
I	7	2	0,006	0,008	+0,002	0,000004	0,000005	0,0000025		0,000		$\varepsilon = \frac{0,00I5 \cdot I00}{0,008} =$	
		3	0,008		0,000	-			0,008			= I8,07 %	
		I	0,0II		-0,00I	0,00000I							
I	8	2	0,0I0	0,0I0	0,000	-	0,000005	0,0000025		+0,002			
		3	0,008		+0,002	0,000004							
		I	0,0I0		0,000	-							
2	I	2	0,0II	0,0I0	-0,00I	0,00000I	0,000002	0,00000I		+0,002			
		3	0,009		+0,00I	0,00000I							
		I	0,006		+0,00I	0,00000I							
2	2	2	0,007	0,007	0,000	-	0,000002	0,00000I		-0,00I			
		3	0,008		-0,00I	0,00000I							
		I	0,008		0,000	-							
2	3	2	0,0I0	0,008	-0,002	0,000004	0,000005	0,0000025		0,000			
		3	0,007		+0,00I	0,00000I							
		I	0,0I0		-0,002	0,000004							
2	4	2	0,007	0,008	+0,00I	0,00000I	0,000005	0,0000025		0,000			
		3	0,008		0,000	-							
		I	0,007		0,000	-							
2	5	2	0,006	0,007	+0,00I	0,00000I	0,000002	0,00000I		-0,00I			
		3	0,008		-0,00I	0,00000I							
		I	0,006		+0,00I	0,00000I							
2	6	2	0,008	0,007	-0,00I	0,00000I	0,000003	0,00000I5		-0,00I			
		3	0,008		-0,00I	0,00000I							

I	2	3	4	5	6	7	8	9
		I	0,0II		-0,00I	0,000001		
2	7	2	0,0I0	0,0I0	0,000	-	0,000005	0,0000025
		3	0,008		+0,002	0,000004		
		I	0,006		+0,00I	0,000001		
2	8	2	0,008	0,007	-0,00I	0,000001	0,000002	0,000001
		3	0,007		0,000	-		

N = VWn = 2·8·3 = 48 $\quad \Sigma = 0,I29 \quad \Sigma = 0,000028$

Примечания: I. При проверке по п. 4.3.2 оценки СКО S_i оказались однородными. Анормальных результатов по п. 4.3.I.2 нет. Предварительными исследованиями установлена незначимость воздействия вариации факторов. Поэтому $S_{\bar{x}} = S_{\bar{X}\varepsilon}$.

2. t-параметр распределения Стьюдента, равен I,96 при

$$f = \sum_{i=1}^{m} f_i = m(n-1) = 2 \cdot 8 \cdot (3-1) = 32.$$

3. k – значение стьюдентизированного размаха, равно 3,48 при $f = \sum_{i=1}^{m} f_i = m(n-1) = 2 \cdot 8 \cdot (3-1) = 32$ и $n_a = 3$.

I0	II	I2	I3	I4
	+0,002			
	-0,00I			
		$S = \sqrt{\frac{0,000028}{I6}} = 0,00I3$	$\varepsilon = \frac{I,96 \cdot 0,00I3}{3} = 0,00I5$	d = 3,48 x x 0,00I3 = = 0,0044

Приложение 4

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

n	β при $\alpha = 0,05$
3	I,I5
4	I,46
5	I,67
6	I,82
7	I,94
8	2,03
9	2,II
I0	2,I8
II	2,23
I2	2,29
I3	2,33
I4	2,37
I5	2,4I
I6	2,44
I7	2,48
I8	2,50
I9	2,53
20	2,56

Приложение 5

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

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

Значения g_{max} для числа проб m в зависимости от числа параллельных определений в каждой пробе при $\alpha = 0,05$

m \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3	I4	I5
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8I59	0,80I0	0,7880	0,734I	0,6602	0,58I3	0,5000
3	9669	8709	7977	7457	707I	677I	6530	6333	6I67	6025	5466	4748	403I	3333
4	9065	7679	684I	6287	5895	5598	5365	5I75	50I7	4884	4366	3720	3093	2500
5	0,84I2	0,6838	0,598I	0,5440	0,5063	0,4783	0,4564	0,4387	0,424I	0,4II8	0,3645	0,3066	0,25I3	0,2000
6	7808	6I6I	532I	4803	4447	4I84	3980	38I7	3682	3568	3I35	26I2	2II9	I667
7	727I	56I2	4800	4307	3974	3726	3535	3384	3259	3I54	2756	2278	I833	I429
8	0,6798	0,5I57	0,4377	0,39I0	0,3595	0,3362	0,3I85	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,I6I6	0,I250
9	6385	4775	4027	3584	3286	3067	290I	2768	2659	2568	2226	I820	I446	IIII
I0	6020	4450	3733	33II	3029	2823	2666	254I	2439	2353	2032	I655	I308	I000
I2	0,54I0	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2I87	0,2098	0,2020	0,I737	0,I403	0,II00	0,0833
I5	4709	3346	2758	24I9	2I95	2034	I9II	I8I5	I736	I67I	I429	II44	0889	0667
20	3894	2705	2205	I92I	I735	I602	I50I	I422	I357	I303	II08	0879	0675	0500
24	0,3434	0,2354	0,I907	0,I656	0,I493	0,I374	0,I286	0,I2I6	0,II60	0,III3	0,0942	0,0743	0,0567	0,04I7
30	2929	I980	I593	I377	I237	II37	I06I	I002	0958	092I	077I	0604	0457	0333
40	2370	I576	I259	I082	0968	0887	0827	0780	0745	07I3	0595	0462	0347	0250
60	0,I737	0,II3I	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,04II	0,03I6	0,0234	0,0I67
I20	0998	0632	0495	04I9	037I	0337	03I2	0292	0279	0266	02I8	0I65	0I20	0083
∞	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000

Проверка однородности дисперсий при разном числе определений в каждой пробе

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

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{n_i - 1}}$$

и составляем таблицу, аналогичную приведенной в приложении 3.

2. Проверяем дисперсии S_1^2 на однородность:

в случае только двух групп определений - по критерию Фишера,

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

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

$$F_{эксп} = \frac{S_1^2}{S_2^2},$$

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

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

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

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

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

либо принимают гипотезу, либо дополнительно набирают экспериментальные данные.

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

2.2. Критерий Бартлета применяется для оценки однородности нескольких дисперсий S_1^2, S_2^2, S_3^2, ..., S_m^2 с разным числом степеней свободы $f_1 \neq f_2 \neq f_3 \neq \ldots \neq f_m$, но $f_i > 2$.

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

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

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

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

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

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

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

Таблица I к приложению 6

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

f_2	f_1					
	I	2	3	4	5	6
			$\alpha = 0{,}00I$			
I	4052,2	4999,5	5403,3	5624,6	5763,7	5859,0
2	98,503	99,000	99,I66	99;249	99,299	99,332
3	34,II6	30,8I7	29,457	28,7I0	28,237	27,9II
4	2I,I98	I8,000	I6,694	I5,977	I5,522	I5,207
5	I6,258	I3,274	I2,060	II,392	I0,967	I0,672
6	I3,745	I0,925	9,780	9,I48	8,746	8,466
7	I2,246	9,547	8,45I	7,847	7,460	7,I9I
8	II,259	8,649	7,59I	7,006	6,632	6,37I
9	I0,56I	8,022	6,992	6,422	6,057	5,802
I0	I0,044	7,559	6,552	5,994	5,636	5,386
II	9,646	7,206	6,2I7	5,668	5,3I6	5,069
I2	9,330	6,927	5,953	5,4I2	5,064	4,82I
I3	9,074	6,70I	5,739	5,205	4,862	4,620
I4	8,862	6,5I5	5,564	5,035	4,695	4,456
I5	8,683	6,359	5,4I7	4,893	4,556	4,3I8
I6	8,53I	6,226	5,292	4,773	4,437	4,202
I7	8,400	6,II2	5,I85	4,669	4,336	4,I02
I8	8,285	6,0I3	5,092	4,579	4,248	4,0I5
I9	8,I85	5,926	5,0I0	4,500	4,I7I	3,939
20	8,096	5,849	4,938	4,43I	4,I03	3,87I
2I	8,0I7	5,780	4,874	4,369	4,042	3,8I2
22	7,945	5,7I9	4,8I7	4,3I3	3,988	3,758
23	7,88I	5,664	4,765	4,264	3,939	3,7I0
24	7,823	5,6I4	4,7I8	4,2I8	3,895	3,667
25	7,770	5,568	4,676	4,I77	3,855	3,627
26	7,72I	5,526	4,637	4,I40	3,8I8	3,59I
27	7,677	5,488	4,60I	4,I06	3,785	3,558
28	7,636	5,453	4,568	4,074	3,754	3,528
29	7,598	5,42I	4,538	4,045	3,725	3,500
30	7,563	5,390	4,5I0	4,0I8	3,699	3,474
40	7,3I4	5,I79	4,3I3	3,828	3,5I4	3,29I
60	7,077	4,977	4,I26	3,649	3,339	3,II9
I20	6,85I	4,787	3,949	3,480	3,I74	2,956
∞	6,635	4,605	3,782	3,3I9	3,0I7	2,802

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1 7	8	9	I0	I2	I5
			α = 0,00I			
I	5928,3	598I,I	6022,5	6055,8	6I06,3	6I57,3
2	99,356	99,374	99,388	99,399	99,4I6	99,432
3	27,672	27,489	27,345	27,229	27,052	26,872
4	I4,976	I4,799	I4,659	I4,546	I4,374	I4,I98
5	I0,456	I0,289	I0,I58	I0,05I	9,888	9,722
6	8,260	8,I02	7,976	7,874	7,7I8	7,559
7	6,993	6,840	6,7I9	6,620	6,469	6,3I4
8	6,I78	6,029	5,9II	5,8I4	5,667	5,5I5
9	5,6I3	5,467	5,35I	5,257	5,III	4,962
I0	5,200	5,057	4,942	4,849	4,706	4,558
II	4,886	4,745	4,632	4,539	4,397	4,25I
I2	4,640	4,499	4,388	4,296	4,I55	4,0I0
I3	4,44I	4,302	4,I9I	4,I00	3,960	3,8I5
I4	4,278	4,I40	4,030	3,939	3,800	3,656
I5	4,I42	4,005	3,895	3,805	3,666	3,522
I6	4,026	3,890	3,780	3,69I	3,553	3,409
I7	3,927	3,79I	3,682	3,593	3,455	3,3I2
I8	3,84I	3,705	3,597	3,508	3,37I	3,227
I9	3,765	3,63I	3,523	3,434	3,297	3,I53
20	3,699	3,564	3,457	3,368	3,23I	3,088
2I	3,640	3,506	3,398	3,3I0	3,I73	3,030
22	3,587	3,453	3,346	3,258	3,I2I	2,978
23	3,539	3,406	3,299	3,2II	3,074	2,93I
24	3,496	3,363	3,256	3,I68	3,032	2,889
25	3,457	3,324	3,2I7	3,I29	2,993	2,850
26	3,42I	3,288	3,I82	3,094	2,958	2,8I5
27	3,388	3,256	3,I49	3,062	2,926	2,783
28	3,358	3,226	3,I20	3,032	2,896	2,753
29	3,330	3,I98	3,092	3,005	2,869	2,726
30	3,305	3,I73	3,067	2,979	2,843	2,700
40	3,I24	2,993	2,888	2,80I	2,665	2,522
60	2,953	2,823	2,7I9	2,632	2,496	2,352
I20	2,792	2,663	2,559	2,472	2,336	2,I92
∞	2,639	2,5II	2,407	2,32I	2,I85	2,039

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1						
	20	24	30	40	50	I20	∞
			α = 0,00I				
I	6208,7	6234,6	6260,7	6286,8	63I3,0	6339,4	6366,0
2	99,449	99,458	99,466	99,474	99,483	99,49I	99,499
3	26,690	26,598	26,505	26,4II	26,3I6	26,22I	26,I25
4	I4,020	I3,929	I3,838	I3,745	I3,652	I3,558	I3,463
5	9,553	9,467	9,379	9,29I	9,202	9,II2	9,020
6	7,396	7,3I3	7,229	7,I43	7,057	6,969	6,880
7	6,I55	6,074	5,992	5,908	5,824	5,737	5,650
8	5,359	5,279	5,I98	5,II6	5,032	4,946	4,859
9	4,808	4,729	4,649	4,567	4,483	4,398	4,3II
I0	4,405	4,327	4,247	4,I65	4,082	3,997	3,909
II	4,099	4,02I	3,94I	3,860	3,776	3,690	3,603
I2	3,858	3,78I	3,70I	3,6I9	3,536	3,449	3,36I
I3	3,665	3,587	3,507	3,425	3,34I	3,255	3,I65
I4	3,505	3,427	3,348	3,266	3,I8I	3,094	3,004
I5	3,372	3,294	3,2I4	3,I32	3,047	2,960	2,868
I6	3,259	3,I8I	3,I0I	3,0I8	2,933	2,845	2,753
I7	3,I62	3,084	3,003	2,92I	2,835	2,746	2,653
I8	3,077	2,999	2,9I9	2,835	2,749	2,660	2,566
I9	3,003	2,925	2,844	2,76I	2,674	2,584	2,489
20	2,938	2,859	2,779	2,695	2,608	2,5I7	2,42I
2I	2,880	2,80I	2,720	2,636	2,548	2,457	2,360
22	2,827	2,749	2,668	2,583	2,495	2,403	2,306
23	2,78I	2,702	2,620	2,536	2,447	2,354	2,256
24	2,738	2,659	2,577	2,492	2,404	2,3I0	2,2II
25	2,699	2,620	2,538	2,453	2,364	2,270	2,I69
26	2,664	2,585	2,503	2,4I7	2,327	2,233	2,I32
27	2,632	2,552	2,470	2,384	2,294	2,I98	2,097
28	2,602	2,522	2,440	2,354	2,263	2,I67	2,064
29	2,574	2,495	2,4I2	2,325	2,234	2,I38	2,034
30	2,549	2,469	2,386	2,299	2,208	2,III	2,006
40	2,369	2,288	2,203	2,II4	2,0I9	I,9I7	I,805
60	2,I98	2,II5	2,028	I,936	I,836	I,726	I,60I
I20	2,035	I,950	I,860	I,763	I,656	I,533	I,38I
∞	I,878	I,79I	I,696	I,592	I,473	I,325	I,000

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1 = I	2	3	4	5	6
			$\alpha = 0,05$			
I	I6I,45	I99,50	2I5,7I	224,58	230,I6	233,99
2	I8,5I3	I9,000	I9,I64	I9,247	I9,296	I9,330
3	I0,I28	9,552	9,277	9,II7	9,0I4	8,94I
4	7,709	6,944	6,59I	6,388	6,256	6,I63
5	6,608	5,786	5,4I0	5,I92	5,050	4,950
6	5,987	5,I43	4,757	4,534	4,387	4,284
7	5,59I	4,737	4,347	4,I20	3,972	3,866
8	5,3I8	4,459	4,066	3,838	3,688	3,58I
9	5,II7	4,257	3,863	3,633	3,482	3,374
I0	4,965	4,I03	3,708	3,478	3,326	3,2I7
II	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095
I2	4,747	3,885	3,490	3,259	3,I06	2,996
I3	4,667	3,806	3,4II	3,I79	3,025	2,9I5
I4	4,600	3,739	3,344	3,II2	2,958	2,848
I5	4,543	3,682	3,287	3,056	2,90I	2,79I
I6	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,74I
I7	4,45I	3,592	3,I97	2,965	2,8I0	2,699
I8	4,4I4	3,555	3,I60	2,928	2,773	2,66I
I9	4,38I	3,522	3,I27	2,895	2,740	2,628
20	4,35I	3,493	3,098	2,866	2,7II	2,599
2I	4,325	3,467	3,073	2,840	2,685	2,573
22	4,30I	3,443	3,049	2,8I7	2,66I	2,549
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,62I	2,508
25	4,242	3,385	2,99I	2,759	2,603	2,490
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474
27	4,2I0	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459
28	4,I96	3,340	2,947	2,7I4	2,558	2,445
29	4,I83	3,328	2,934	2,70I	2,545	2,432
30	4,I7I	3,3I6	2,922	2,690	2,534	2,42I
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,450	2,336
60	4,00I	3,I50	2,758	2,525	2,368	2,254
I20	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,I75
∞	3,842	2,996	2,605	2,372	2,2I4	2,099

Продолжение табл. I к приложению 6

f_2	f_1					
	7	8	9	I0	I2	I5
			α = 0,05			
I	236,77	238,88	240,54	24I,88	243,9I	245,95
2	I9,353	I9,37I	I9,385	I9,396	I9,4I3	I9,429
3	8,887	8,845	8,8I2	8,786	8,745	8,703
4	6,094	6,04I	5,999	5,964	5,9I2	5,858
5	4,876	4,8I8	4,773	4,735	4,678	4,6I9
6	4,207	4,I47	4,099	4,060	4,000	3,938
7	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,5II
8	3,50I	3,438	3,388	3,347	3,284	3,2I8
9	3,293	3,230	3,I79	3,I37	3,073	3,006
I0	3,I36	3,072	3,020	2,978	2,9I3	2,845
II	3,0I2	2,948	2,896	2,854	2,788	2,7I9
I2	2,9I3	2,849	2,796	2,753	2,687	2,6I7
I3	2,832	2,767	2,7I4	2,67I	2,604	2,533
I4	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463
I5	2,707	2,64I	2,588	2,544	2,475	2,404
I6	2,657	2,59I	2,538	2,494	2,425	2,352
I7	2,6I4	2,548	2,494	2,450	2,38I	2,308
I8	2,577	2,5I0	2,456	2,4I2	2,342	2,269
I9	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234
20	2,5I4	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203
2I	2,488	2,42I	2,366	2,32I	2,250	2,I76
22	2,464	2,397	2,342	2,297	2,226	2,I5I
23	2,442	2,375	2,320	2,275	2,204	2,I28
24	2,423	2,355	2,300	2,255	2,I83	2,I08
25	2,405	2,337	2,282	2,237	2,I65	2,089
26	2,388	2,32I	2,266	2,220	2,I48	2,072
27	2,373	2,305	2,250	2,204	2,I32	2,056
28	2,359	2,29I	2,236	2,I90	2,II8	2,04I
29	2,346	2,278	2,223	2,I77	2,I05	2,028
30	2,334	2,266	2,2II	2,I65	2,092	2,0I5
40	2,249	2,I80	2,I24	2,077	2,004	I,925
60	2,I67	2,097	2,040	I,993	I,9I7	I,836
I20	2,087	2,0I6	I,959	I,9II	I,834	I,75I
∞	2,0I0	I,938	I,880	I,83I	I,752	I,666

Окончание табл. I к приложению 6

f_2	f_1						
	20	24	30	40	60	I20	∞
			$\alpha = 0,05$				
I	248,0I	249,05	250,09	25I,I4	252,20	253,25	254,32
2	I9,446	I9,454	I9,462	I9,47I	I9,479	I9,487	I9,496
3	8,660	8,639	8,6I7	8,594	8,572	8,549	8,527
4	5,803	5,774	5,746	5,7I7	5,688	5,658	5,628
5	4,558	4,527	4,496	4,464	4,43I	4,398	4,365
6	3,874	3,842	3,808	3,774	3,740	3,705	3,669
7	3,445	3,4II	3,376	3,340	3,304	3,267	3,230
8	3,I50	3,II5	3,079	3,043	3,005	2,967	2,928
9	2,937	2,90I	2,864	2,826	2,787	2,748	2,707
I0	2,774	2,737	2,700	2,66I	2,62I	2,580	2,538
II	2,646	2,609	2,57I	2,53I	2,490	2,448	2,405
I2	2,544	2,506	2,466	2,426	2,384	2,34I	2,296
I3	2,459	2,420	2,380	2,339	2,297	2,252	2,206
I4	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223	2,I78	2,I3I
I5	2,328	2,288	2,247	2,204	2,I60	2,II4	2,066
I6	2,276	2,235	2,I94	2,I5I	2,I06	2,059	2,0I0
I7	2,230	2,I90	2,I48	2,I04	2,058	2,0II	I,960
I8	2,I9I	2,I50	2,I07	2,063	2,0I7	I,968	I,9I7
I9	2,I56	2,II4	2,07I	2,026	I,980	I,930	I,878
20	2,I24	2,083	2,039	I,994	I,946	I,896	I,843
2I	2,096	2,054	2,0I0	I,965	I,9I7	I,866	I,8I2
22	2,07I	2,028	I,984	I,938	I,890	I,838	I,783
23	2,048	2,005	I,96I	I,9I4	I,865	I,8I3	I,757
24	2,027	I,984	I,939	I,892	I,842	I,790	I,733
25	2,008	I,964	I,9I9	I,872	I,822	I,768	I,7II
26	I,990	I,946	I,90I	I,853	I,803	I,749	I,69I
27	I,974	I,930	I,884	I,836	I,785	I,73I	I,672
28	I,959	I,9I5	I,869	I,820	I,769	I,7I4	I,654
29	I,945	I,90I	I,854	I,806	I,754	I,698	I,638
30	I,932	I,887	I,84I	I,792	I,740	I,684	I,622
40	I,839	I,793	I,744	I,693	I,637	I,577	I,509
60	I,748	I,700	I,649	I,594	I,534	I,467	I,389
I20	I,659	I,608	I,554	I,495	I,429	I,352	I,254
∞	I,57I	I,5I7	I,459	I,394	I,3I8	I,22I	I,000

Таблица 2 к приложению 6

Значения χ^2_α в зависимости от числа степеней свободы при $\alpha = 0,05$

χ^2	f	χ^2	f	χ^2	f
3,84	I	32,7	2I	56,9	4I
5,99	2	33,9	22	58,I	42
7,82	3	35,2	23	59,3	43
9,49	4	36,4	24	60,5	44
II,I	5	37,7	25	6I,7	45
I2,6	6	38,9	26	62,8	46
I4,I	7	40,I	27	64,0	47
I5,5	8	4I,3	28	65,2	48
I6,9	9	42,6	29	66,3	49
I8,3	I0	43,8	30	67,5	50
I9,7	II	45,0	3I	68,7	5I
2I,0	I2	46,2	32	69,8	52
22,4	I3	47,4	33	7I,0	53
23,7	I4	48,6	34	72,2	54
25,0	I5	49,8	35	73,3	55
26,3	I6	5I,0	36	74,5	56
27,6	I7	52,2	37	75,6	57
28,9	I8	53,4	38	76,8	58
30,I	I9	54,6	39	77,9	59
3I,4	20	55,8	40	79,I	60
–	–	–	–	85,0	70
–	–	–	–	I06,6	80
–	–	–	–	II3,I	90
–	–	–	–	I24,3	I00

Приложение 7

t-параметр распределения Стьюдента
(для двухсторонней доверительной вероятности)

$f = \sum_{i=1}^{m} f_i$	t при p = 0,95
I	I2,706
2	4,303
3	3,I82
4	2,776
5	2,57I
6	2,447
7	2,365
8	2,306
9	2,262
I0	2,228
II	2,20I
I2	2,I79
I3	2,I60
I4	2,I45
I5	2,I3I
I6	2,I20
I7	2,II0
I8	2,I0I
I9	2,093
20	2,086
2I	2,080
22	2,074
23	2,069
24	2,064
25	2,060
∞	I,965

Значения k в зависимости от числа степеней

f	n_a								
	2	3	4	5	6	7	8	9	I0
I	I7,969	26,98	32,82	37,08	40,4I	43,I2	45,40	47,36	49,07
2	6,085	8,33	9,80	I0,88	II,74	I2,44	I3,03	I3,54	I3,99
3	4,50I	5,9I	6,82	7,50	8,04	8,48	8,85	9,I8	9,46
4	3,926	5,04	5,76	6,29	6,7I	7,05	7,35	7,60	7,83
5	3,635	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99
6	3,460	4,34	4,90	5,30	5,63	5,90	6,I2	6,32	6,49
7	3,344	4,I6	4,68	5,06	5,36	5,6I	5,82	6,00	6,I6
8	3,26I	4,04	4,53	4,89	5,I7	5,40	5,60	5,77	5,92
9	3,I99	3,95	4,4I	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74
I0	3,I5I	3,88	4,33	4,65	4,9I	5,I2	5,30	5,46	5,60
II	3,I0	3,82	4,26	4,57	4,82	–	–	–	–
I2	3,08	3,77	4,20	4,5I	4,75	–	–	–	–
I3	3,06	3,73	4,I5	4,45	4,69	–	–	–	–
I4	3,03	3,70	4,II	4,4I	4,64	–	–	–	–
I5	3,0I	3,67	4,08	4,37	4,60	–	–	–	–
I6	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	–	–	–	–
I7	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	–	–	–	–
I8	2,97	3,6I	4,00	4,28	4,49	–	–	–	–
I9	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	–	–	–	–
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	–	–	–	–
24	2,92	3,53	3,90	4,I7	4,37	–	–	–	–
30	2,89	3,49	3,84	4,I0	4,30	–	–	–	–
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	–	–	–	–
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,I6	–	–	–	–
I20	2,80	3,36	3,69	3,92	4,I0	–	–	–	–
∞	2,77	3,3I	3,63	3,86	4,03	–	–	–	–

свободы и числа параллельных определений

n_a									
II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	20
50,59	5I,96	53,20	54,33	55,36	56,32	57,22	58,04	58,83	59,56
I4,39	I4,75	I5,08	I5,38	I5,65	I5,9I	I6,I4	I6,37	I6,57	I6,77
9,72	9,95	I0,I5	I0,35	I0,52	I0,69	I0,84	I0,98	II,II	II,24
8,03	8,2I	8,37	8,52	8,66	8,79	8,9I	9,03	9,I3	9,23
7,I7	7,32	7,47	7,60	7,72	7,83	7,93	8,03	8,I2	8,2I
6,65	6,79	6,92	7,03	7,I4	7,24	7,34	7,43	7,5I	7,59
6,30	6,43	6,55	6,66	6,76	6,85	6,94	7,02	7,I0	7,I7
6,05	6,I8	6,29	6,39	6,48	6,57	6,65	6,73	6,80	6,87
5,87	5,98	6,09	6,I9	6,28	6,36	6,44	6,5I	6,58	6,64
5,72	5,83	5,93	6,03	6,II	6,I9	6,27	6,34	6,40	6,47
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

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

Условия выполнения измерений нормальные, мешающие компоненты отсутствуют.

Процедуру определения массовой доли продукта можно разделить на ряд стадий:

I. Отбор пробы продукта определенного объема.

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

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

На этих стадиях анализа следует учесть следующие систематические погрешности:

I. Погрешность измерения объема при отборе пробы пипеткой -

$$\theta_V = \frac{\theta_{V'} \cdot 100}{V},$$

где θ_V - погрешность измерения объема, %;

$\theta_{V'}$ - погрешность пипетки по ГОСТ 20292-74, мл;

V - объем пробы, мл.

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

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

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

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

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

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

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

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

Примечания: 1. Погрешность сменных гирь релятивизуется.
2. Коэффициент $\sqrt{2}$ учитывает взвешивание тары и тары с навеской.

Неисключенная систематическая составляющая погрешности рассчитывается по формуле

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

где $K = 1{,}1$ при $P = 0{,}95$;

m_c – число составляющих неисключенной систематической погрешности.

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

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

$$S_{\bar{X}} = 1{,}75\ \%.$$

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

$$\frac{\theta}{S_{\bar{X}}} = \frac{25}{1{,}75} = 13{,}1 > 8 \text{ и } \Delta = \theta = 25\ \%.$$

С учетом округления результатов по приложению 11 МУ доверительные границы относительной погрешности результата анализа составляют ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

Приложение 10

Расчет систематической составляющей погрешности методики, в которой используется индивидуальная градуировка

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

При проведении анализа возможны следующие неисключенные систематические погрешности:

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

погрешность аппроксимации (построения) градуировочного графика;

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

Тогда граница неисключенной составляющей погрешности результата анализа рассчитывается по формуле

$$\theta = I,I\sqrt{\Sigma\theta_{\mu}^{2} + \theta_{гр}^{2}},$$

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

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

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

Таблица к приложению I0

Данные для расчета погрешности аппроксимации

№ п.п.	X_i	Y_{ij}	$\bar{Y}_i$	X_i^2	$X_i\bar{Y}_i$	$(Y_{ij}-\bar{Y}_i)^2$	S_i^2	Y_i	$(\bar{Y}_i-Y_i)^2$	Y_i'	$(\bar{Y}_i-Y_i')^2$
I	0,005	0,055 0,058 0,043	0,052	$0,25\cdot10^{-4}$	$26\cdot10^{-5}$	$9\cdot10^{-6}$ $36\cdot10^{-6}$ $81\cdot10^{-6}$	$63\cdot10^{-6}$	0,049	$9\cdot10^{-6}$	0,060	$64\cdot10^{-6}$
2	0,0I	0,II6 0,092 0,I20	0,I09	$I\cdot10^{-4}$	$I09\cdot10^{-5}$	$49\cdot10^{-6}$ $289\cdot10^{-6}$ $I2I\cdot10^{-6}$	$229,5\cdot10^{-6}$	0,II0	$I\cdot10^{-6}$	0,II9	$I00\cdot10^{-6}$
3	0,03	0,362 0,350 0,336	0,349	$9\cdot10^{-4}$	$I047\cdot10^{-5}$	$I69\cdot10^{-6}$ $I\cdot10^{-6}$ $I69\cdot10^{-6}$	$I69,5\cdot10^{-6}$	0,354	$25\cdot10^{-6}$	0,357	$64\cdot10^{-6}$
4	0,05	0,600 0,600 0,600	0,600	$25\cdot10^{-4}$	$3000\cdot10^{-5}$	0 0 0	0	0,598	$4\cdot10^{-6}$	0,595	$25\cdot10^{-6}$
Σ	0,095		I,II0	$32,25\cdot10^{-4}$	$4I82\cdot10^{-5}$		$462\cdot10^{-6}$		$39\cdot10^{-6}$		$253\cdot10^{-6}$

По данным таблицы проводят вычисления:

I. Рассчитывают параметры a и b:

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

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

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

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

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

2. Находят дисперсию S_o^2:

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

3. Находят дисперсии S_a^2, S_b^2:

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

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

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

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

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

$$S_b = 0{,}124.$$

4. Проверяют значимость коэффициента a:

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

Коэффициент a незначим и уравнение градуировочной прямой принимает вид: $Y_i' = b' X_i$.

Рассчитывают параметр b:

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

5. Проверяют гипотезу линейности:

а) рассчитывают $S_{ср}^2$ – дисперсию "разброса средних значений":

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

б) рассчитывают $S_{вн.пар}^2$ – дисперсию "разброса внутри параллельных определений".

Предварительно проверяют однородность дисперсий S_i^2 по критерию Кохрена (по п. 4.3.2.I МУ):

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

Дисперсии однородны.

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

$$F_{эксп} = \frac{S^2_{ср}}{S^2_{вн.пар}} = \frac{253 \cdot 10^{-6}}{115{,}5 \cdot 10^{-6}} = 2{,}2;$$

$F_{табл} = 4{,}07$ ($f_1 = 3$, $f_2 = 8$).

Гипотеза линейности принимается.

6. Рассчитывают среднее квадратическое отклонение погрешности аппроксимации:

$$S_{Y_i} = \sqrt{S_o^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(X_i - \bar{X})^2}{m \sum\limits_{i=1}^{m} X_i^2 - \left(\sum\limits_{i=1}^{m} X_i\right)^2}\right]}; \quad \bar{X} = \frac{\sum\limits_{i=1}^{m} X_i}{m};$$

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

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

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

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

7. Рассчитывают неисключенную систематическую погрешность результата анализа:

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

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

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

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

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

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

Приложение II

Правила округления погрешностей и результатов измерения

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

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

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

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

Например:	Правильно	Неправильно
Погрешность термометра не более $\pm$I ^{o}C	(20$\pm$I) ^{o}C или 20 ^{o}C $\pm$ I ^{o}C	(20,0$\pm$I) ^{o}C или 20,0 ^{o}C $\pm$ I ^{o}C
Абсолютное значение погрешности результата анализа не более $\pm$0,35 %	(99,00$\pm$0,35) % или 99,00 % $\pm$ 0,35 %	(99,0$\pm$0,35) % или 99,0 % $\pm$ 0,35 %

Правила, которыми рекомендуется пользоваться при округлении результатов:

I. Округлять результат измерения следует так, чтобы он оканчивался цифрой того же разряда, что и последняя значащая цифра погрешности, например: число 25,3624I при погрешности $\pm$0,002 следует округлять до 25,362.

2. Если первая (слева направо) из заменяемых нулями или отбрасываемых цифр меньше 5, то оставшиеся цифры не изменяют. Лишние цифры в целых числах заменяют нулями, а в десятичных дробях отбрасывают. Округление предпочтительнее провести с применением степенного множителя или соответствующей кратной единицы физической величины согласно требованиям ГОСТ 8.4I7-8I (СТ СЭВ I052-78).

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

2) 472435 Па – до 4724 гПа,

3) число 384,435 до 384,4.

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

Например: при сохранении трех значащих цифр число I7,58 округляют до I7,6; число 3I,25I округляют до 3I,3.

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

Правильно	Неправильно
I,50; I,75; 2,00	I,5; I,75; 2

Л И Т Е Р А Т У Р А

I. ГОСТ 8.010-72. "ГСИ. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений".

2. ГОСТ 8.011-72. "ГСИ. Показатели точности измерений и формы представления результатов измерений".

3. ГОСТ 8.207-76. "ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения".

4. ГОСТ 12.1.016-79. "ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ".

5. ГОСТ 1.5-68. "ГСС. Построение, содержание и изложение стандартов".

6. ГОСТ 16263-70. "ГСИ. Метрология. Термины и определения".

7. Термины и определения. - ЖАХ, 1975, т. XXX.

8. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: ЛГХ, 1977.

9. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1978.

10. ГОСТ 11.002-73. "Прикладная статистика. Правила оценки анормальности результатов наблюдений".

11. Методы обработки результатов наблюдений при измерениях/ ВНИИМ им. Д. И. Менделеева: Тр. метрологических ин-тов СССР, вып. 134 (194). М.: Изд-во стандартов.

12. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960.

13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969.

14. Пустыльник Е. М. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.

15. Закс Л. М. Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976.

16. СТ СЭВ 543-77. "Числа. Правила записи и округления".

17. Чарыков А. К., Столяров К. П. Представление результатов химического анализа и аттестация аналитических методик: Вестн. ЛГУ, 1981, № 10, с. 115-121.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

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

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

БЫ 06804. Подписано к печати 2I.08.85. Формат 60х84 I/I6.
Усл.печ.л. 3,72. Уч.-изд.л. 3,05. Заказ № 327. Тираж I500 экз.
Бесплатно.

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

gost.e-ecolog.ru