СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

МЕТОДЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГУП ВИМС)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ Гусев С.С., Масалович Н.С., Любимова Л.Н.

3 ВНЕСЕН Научным советом по аналитическим методам (НСАМ)
(протокол № 88 от 16 ноября 2004 г.)

4 УТВЕРЖДЕН Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС» МПР России (ФНМЦ ВИМС)

Руководитель Федерального научно-методического центра лабораторных исследований и сертификации минерального сырья "ВИМС" Г.В.Остроумов

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН Реестр НД МПР РФ № ОСТ 41-08-272-04

6 ВВОДИТСЯ Вводится с «01» июня 2005 г. взамен МУ № 16 НСАМ, 1982 года «Методы геологического контроля аналитической работы»

Содержание

1	Назначение и область применения	4
2	Нормативные ссылки	4
3	Определения	6
4	Общие положения	9
5	Отбор и подготовка проб для аналитических исследований	11
6	Внутренний геологический контроль	12
7	Внешний геологический контроль	17
8	Контроль правильности и точности результатов анализа с помощью стандартных образцов (СО) и аттестованных смесей (АС)	20
9	Арбитражный контроль	23

Приложение А	Допустимые относительные средние квадратические отклонения ($\sigma_{Д,r}$) результатов анализа, выполняемого методами III категории точности	25
Приложение Б	Примеры выполнения геологического контроля	34
Приложение В	Значения критерия Стьюдента (t – *критерия*) для различных уровней значимости (двухсторонний критерий)	42
Приложение Г	Критерий знаков для 0,05 уровня значимости (0,95 %-ная доверительная вероятность). Число испытаний с реже встречающимся знаком	43

СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

Управление качеством аналитических работ

Методы геологического контроля качества аналитических работ

Взамен МУ № 16 НСАМ, 1982 г

Дата введения 2005 г. июнь (месяц) 01 (число)

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает порядок, правила, процедуры и объемы аналитических работ, осуществляемых при проведении геологического контроля качества анализов (внутреннего, внешнего и арбитражного), выполняемого (организуемого) геологическими подразделениями организаций, проводящих работы по геологическому изучению недр.

Настоящий стандарт является обязательным для применения всеми геологоразведочными организациями МПР России и другими недропользователями (юридическими и физическими лицами) независимо от ведомственной подчиненности и формы собственности, выполняющими:

- поисковые работы;
- оценку месторождений;
- разведку месторождений на твердые негорючие полезные ископаемые.

Настоящий стандарт является единым для всех видов лабораторных количественных аналитических определений, выполняемых химическими, количественными спектральными, рентгеноспектральными, ядерно-физическими, пробирными и другими методами.

2 Нормативные ссылки

2.1 Настоящий стандарт разработан на основе следующих нормативных документов:

ОСТ 41-08-212-04	УКАР. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методов лабораторного анализа по точности результатов.
ОСТ 41-08-265-04	УКАР. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа.

МУ № 16 НСАМ, 1982	УКАР. Методы геологического контроля аналитической работы.
МУ № 73 НСАМ, 1997	УКАР. Управление качеством аналитических и минералогических исследований при проведении геологического картирования. Общие положения и требования.

2.2. В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.
ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.
МИ 2552-99	ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности».
РМГ 60-2003	ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
МИ 2335-2003	ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
МИ 2336-2002	ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.
ОСТ 41-08-205-04	УКАР. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение.
ОСТ 41-08-249-85	УКАР. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР.
ГОСТ Р ИСО МЭК 17025-2000	Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

3 Определения

3.1 В настоящем стандарте применяют термины с определениями показателей качества измерений, их статистических оценок, видов контроля, соответствующие ГОСТ Р ИСО 5725-1, МИ 2335, МИ 2336.

3.2 **Количественный химический анализ пробы вещества (материала), количественный химический анализ, анализ:** экспериментальное количественное определение содержания (массовой концентрации, массовой доли, объемной доли и т.д.) одного или ряда компонентов состава пробы химическими, физико-химическими, физическими методами [МИ 2336].

3.3 **Методика количественного химического анализа, методика анализа:** совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа (далее – результатов анализа) с установленными характеристиками погрешности (или неопределенности) [МИ 2336].

3.4 **Результат измерений:** значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.5 **Результат единичного анализа (определения):** значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученного при однократной реализации процедуры анализа [МИ 2335].

Примечание – Термин «результат единичного анализа» соответствует термину «результат измерений».

3.6 **Результат контрольного определения:** результат единичного определения, выполненного для целей контроля [МИ 2335].

3.7 **Результат анализа:** среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов единичного анализа [МИ 2335].

Примечание – Если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений, результат единичного анализа является собственно результатом анализа.

3.8 **Результат контрольного измерения:** среднее арифметическое результатов контрольных определений [МИ 2335].

Примечание – Если методикой не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения.

3.9 **Принятое опорное значение:** значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения, теоретическое или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.10 **Базовый элемент (ячейка) в эксперименте по оценке прецизионности**: совокупность результатов испытаний на одном уровне, полученных одной лабораторией [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

В отечественных документах используется термин «общее среднее значение совокупности результатов испытаний, полученных одной лабораторией на одном и том же образце в ходе проведения эксперимента».

3.11 **Уровень испытаний в эксперименте по оценке прецизионности**: общее среднее значение результатов испытаний, полученных от всех лабораторий для одного конкретного испытуемого материала или образца [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

В отечественных документах используется термин «общее среднее значение результатов испытаний конкретного образца».

3.12 **Совместный оценочный эксперимент**: межлабораторный эксперимент, в котором показатели работы каждой лаборатории оценивают в условиях применения одного и того же стандартного метода измерений на идентичном материале [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.13 **Межметодический эксперимент**: эксперимент, в котором показатели работы лаборатории оценивают в условиях применения различных методов измерений на идентичном материале.

3.14 **Точность анализа:** Степень близости результата анализа (результата единичного анализа) к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.15 **Правильность анализа:** степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному (или в его отсутствии принятому опорному значению) [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.16 **Прецизионность анализа:** степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных регламентированных условиях [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.17 **Повторяемость анализа:** прецизионность анализа в условиях повторяемости [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.18 **Условия повторяемости**: условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений) [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.19 **Воспроизводимость анализа**: прецизионность анализа в условиях воспроизводимости [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.20 **Условия воспроизводимости:** условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах, но в различных условиях (в разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, экземпляры средств измерений, разные лаборатории) [МИ 2336].

3.21 **Внутрилабораторная прецизионность анализа:** прецизионность анализа в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.22 **Показатели точности, правильности, прецизионности методики анализа:** приписанные характеристики погрешности анализа (методики анализа) и ее составляющих [МИ 2336].

Примечания:

1 Приписанные характеристики погрешности характеризуют гарантируемую точность методики анализа.

2 Эквивалентом приписанной характеристики погрешности по МИ 1317 является неопределенность. Неопределенность – это параметр, связанный с результатом измерения (в данном случае – анализа) и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Способы выражения и методы оценки неопределенности даны в МИ 2552.

3.23 **Погрешность результата анализа (результата единичного анализа):** отклонение результата анализа (результата единичного анализа), полученного по аттестованной методике, от истинного (или в его отсутствии принятого опорного) значения измеряемой характеристики [МИ 2336].

3.24 **Систематическая погрешность методики анализа:** разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику, и истинным или опорным [МИ 2336].

3.25 **Лабораторная составляющая систематической погрешности:** разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории при реализации методики анализа, и математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.26 **Случайная погрешность результата анализа (результата единичного анализа):** составляющая погрешности результата анализа (результата единичного анализа), изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторных измерениях одной и той же величины по аттестованной методике [МИ 2336].

3.27 **Характеристикой случайной составляющей погрешности** является среднее квадратическое (стандартное) отклонение результатов анализа, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.28. **Стандартное (среднеквадратическое) отклонение внутрилабораторной прецизионности**: среднее квадратическое отклонение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.29 **Стандартное (среднеквадратическое) отклонение воспроизводимости**: стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.30 **Нормы характеристик погрешности анализа, нормы погрешности:** значения характеристики погрешности результатов анализа, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых [МИ 2336].

3.31 **Норматив контроля:** численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям [МИ 2336].

3.32 **Стабильность результатов измерений:** постоянство показателей правильности и прецизионности на требуемом уровне в течение длительного периода времени [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

Примечание – При выполнении контроля приемлемости и/или стабильности результатов измерений в качестве нормативов контроля, в основном, используют доверительные пределы контролируемого показателя качества. В некоторых случаях нормативы контроля могут быть установлены заказчиком.

4 Общие положения

4.1 Геологический контроль качества аналитической работы – совокупность правил, процедур и действий, направленная на обеспечение достоверности и надежности аналитической информации, получаемой на различных этапах и стадиях геологоразведочных работ и используемой:

- на стадии поисков – для оценки прогнозных ресурсов категорий P_2 и P_1, разработки рекомендаций целесообразности и очередности проведения дальнейших геологоразведочных работ на исследованных площадях;

- на стадии оценки месторождений – для обоснования промышленного значения месторождения с подсчетом всех или большей части запасов по категории C_2, составления ТЭО целесообразности передачи объекта в разведку и освоение, апробации результатов государственной экспертизой и проведения конкурса или аукциона по лицензированию геологического доизучения и добычи полезных ископаемых;

- на стадии разведки месторождения – для разработки разведочных кондиций и ТЭО освоения месторождения, подсчета запасов основных и попутных полезных компонентов, подлежащих государственной экспертизе.

4.2 Геологический контроль проводится независимо от лабораторного контроля качества результатов анализа и включает три вида: внутренний, внешний и арбитражный. Все виды геологического контроля организуются геологическим подразделением организации.

Внутренний геологический контроль предназначен для определения фактических величин случайных погрешностей основных (рядовых) анализов проб и соответствия их установленным предельно допустимым среднеквадратическим погрешностям (нормам погрешности). Нормы относительных средних квадратических погрешностей регламентированы ОСТ 41-08-212-04 для различных элементов (компонентов) и приведены в Приложении А настоящего ОСТа.

Внешний контроль предназначен для оценки величин систематических расхождений между результатами анализов, полученными в основной (основных) и контролирующей лабораториях.

Примечание – Рядовые и контрольные анализы проводятся лабораториями, соответствующими требованиям МУ № 73-НСАМ 1997 г. «Управление качеством аналитических и минералогических исследований при проведении геологического картирования. Общие положения и требования». ГОСТ Р ИСО МЭК 17025-2000

Арбитражный контроль организуется геологическим подразделением (заказчик) в случае установления внешним геологическим контролем систематических расхождений между результатами анализов, выполненных в основной и контролирующей лабораториях.

Назначение арбитражного контроля состоит в следующем:

- выявление лаборатории (основной или контролирующей), допускающей систематические погрешности в анализах;

- установление причин систематических расхождений и разработка мероприятий для устранения этих причин;

- уточнение величины систематической погрешности;

- решение вопроса о необходимости и целесообразности введения поправочных коэффициентов и их величин в результаты основных анализов геологических проб.

5 Отбор и подготовка проб для аналитических исследований

5.1 Планирование, опробование горных выработок и отбор геологических проб твердых негорючих полезных ископаемых осуществляется геологическим подразделением, проводящим геологоразведочные работы, которое несет ответственность за представительность проб.

5.2 Представительность геологического опробования обеспечивается выполнением требований ГКЗ.

5.3 Начальная масса геологической пробы рассчитывается с использованием формулы Ричардса-Чечетта $Q = k \cdot d^2$, исходя из представлений геологов о неравномерности оруденения (коэффициент вариации содержания основного полезного компонента) с учетом крупности включений минералов, содержащих полезный компонент или его самородного выделения, а также необходимой для проведения аналитических работ массы аналитической пробы и ее дубликата.

5.4 Подготовка геологических проб (дробление, измельчение, сокращение, истирание, отбор аналитической пробы и дубликата) должна контролироваться геологическим подразделением или непосредственно лабораторией, выполняющей анализы.

5.5 Схема пробоподготовки геологической пробы, включающая операции дробления, измельчения, сокращения, истирания, разрабатывается геологическим подразделением. В случае, когда пробоподготовка геологической пробы осуществляется в лаборатории, схема обработки пробы должна быть согласована с геологическим подразделением, осуществляющим геологоразведочные работы. В обоих случаях при подготовке проб следует использовать основные положения ОСТ 41-08-249-85 «Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения анализа в лабораториях Мингео СССР. Общие требования».

5.6 В результате пробоподготовки геологической пробы должны быть получены:

- дубликат геологической пробы (крупность материала и масса устанавливаются геологическим подразделением), который хранится в соответствии с положением, действующим в организации, проводящей геологоразведочные работы;

- аналитическая проба (крупность материала определяется требованиями планируемого к использованию метода анализа, масса должна составлять не менее 10-кратного значения минимальной представительной навески, определенной методикой анализа);

- дубликат аналитической пробы по параметрам (крупность материала, масса) должен соответствовать аналитической пробе.

5.7 Аналитическая проба передается в лабораторию, выполняющую аналитические работы: основной анализ, внутрилабораторный контрольный анализ, внешнелабораторный контрольный анализ (по необходимости) и хранится в течение срока, определяемого соответствующим положением.

5.8 Дубликат геологической пробы и соответствующий ему дубликат аналитической пробы хранятся в геологическом подразделении в соответствии с инструкцией по учету и хранению геологических коллекционных материалов.

В случае, когда пробоподготовка осуществлялась в лаборатории, дубликат геологической пробы передается на хранение в геологическое подразделение в согласованные сроки. Дубликат аналитической пробы по согласованию может храниться в лаборатории или быть передан на хранение в геологическое подразделение вместе с дубликатом геологической пробы.

6 Внутренний геологический контроль

6.1 Внутренний геологический контроль является самостоятельной процедурой и проводится вне зависимости от внутреннего лабораторного контроля качества результатов анализа регламентированного ОСТ 41-08-214-04.

6.2 Планом внутреннего геологического контроля должно предусматриваться систематическое его проведение по периодам геологоразведочных работ и интервалам содержаний полезных компонентов в анализируемых геологических пробах.

Период внутреннего геологического контроля (год, полугодие, квартал) и соответствующий обсчет результатов контрольных анализов устанавливается в зависимости от предполагаемого срока завершения плана геологоразведочных работ или его части.

Диапазоны содержаний полезного компонента, по которым осуществляется внутренний геологический контроль, устанавливаются в соответствии с принятыми для данного объекта или приведенными в инструкциях ГКЗ по применению классификации запасов к месторождениям различных видов минерального сырья.

В обязательном порядке внутреннему геологическому контролю подвергаются геологические пробы, результаты основного анализа которых показали аномально высокие содержания анализируемых компонентов, в том числе ураганные пробы.

6.3 При планировании объемов внутреннего геологического контроля по диапазонам содержаний полезного компонента следует учитывать, что количество контрольных анализов по каждому диапазону содержаний должно быть не менее 30 за установленный контролируемый период.

При большом числе анализируемых геологических проб (более 2000 в год) внутреннему геологическому контролю подвергаются 5% проб, равномерно распределенных по контролируемому периоду.

Если, в силу специфических особенностей объекта, в контролируемый период не удается обеспечить представительную контрольную выборку (не менее 30 проб) по каким-либо диапазонам содержаний полезного компонента, то возможно в один диапазон объединять пробы, различающиеся по содержаниям на полпорядка (два соседних диапазона по Приложению А).

Примечание – Диапазоны контролируемых содержаний полезного компонента могут быть расширены по сравнению с приводимыми в Приложении А, если установлена однородность погрешности результатов анализа в объединяемых диапазонах. Однородность дисперсий результатов анализов для объединяемых диапазонов оценивается в соответствии с ОСТ 41-08-205-04 (Приложение Е п. 1.4) или другим способом.

6.4 Выборка проб, предназначенных для внутреннего геологического контроля формируется представителем геологического подразделения равномерно по диапазонам содержаний полезного компонента.

Материалом проб для внутреннего геологического контроля служат дубликаты аналитической пробы. Аналитическая навеска, отбираемая из дубликата аналитической пробы в зашифрованном виде, передается в лабораторию, проводившую основной анализ. Масса аналитической навески должна обеспечить возможность проведения двух (или более) параллельных определений, если такие определения регламентированы методикой, применяемой при основном анализе пробы.

6.5 Контрольные анализы должны выполняться по той же методике, которая использовалась при проведении основного анализа пробы.

Пробы внутрилабораторного геологического контроля анализируются одновременно с какой-либо партией проб основного анализа и в идентичных условиях окружающей среды.

6.6 Если основные анализы проб выполнялись разными лабораториями, то на внутренний геологический контроль в каждую лабораторию направляются только те пробы, по которым имеются соответствующие результаты основного анализа.

6.7 Основные и контрольные анализы должны выполняться по государственным стандартам на методы измерения, отраслевым методикам Научного совета по аналитическим методам МПР России при ВИМСе (НСАМ) или другим аттестованным методикам, удовлетворяющим требованиям ОСТ 41-08-205-2004 и ОСТ 41-08-212-2004.

6.8 Статистическая обработка результатов внутреннего геологического контроля по каждому диапазону содержаний, в котором сохраняется постоянство погрешности измерений, проводится раздельно для каждого из методов анализа, использованных в лаборатории, выполнявшей основные анализы.

При статистической обработке результатов внутреннего геологического контроля исключаются пробы, в которых содержание элемента (компонента) по данным основного и контрольного определений различаются более чем на три допустимых относительных средних квадратических погрешности.

6.9 Для проверки внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности по данным внутреннего геологического контроля определяют фактические (экспериментальные) значения средних квадратических отклонений (СКО) и устанавливают их соответствие допустимым значениям СКО для методик III категории точности, приведенным в Приложении А настоящего стандарта или в Инструкциях по применению классификации запасов к данному виду сырья.

6.10 По результатам основных и соответствующих им контрольных анализов для каждого определяемого компонента вычисляют среднеквадратическую погрешность единичного определения по формуле:

$$\tilde{\sigma}_{вн} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(C_{i1} - C_{i2})^2}{2m}}, \qquad (6.1)$$

где C_{i1} – содержание компонента, определенное по основному (рядовому) анализу i-той пробы;

C_{i2} – содержание компонента, определенное по контрольному анализу i-той пробы;

m – число контрольных проб;

$i = 1, 2, \ldots m$.

Затем вычисляют относительную среднеквадратическую погрешность $\tilde{\sigma}_{вн.г}$ (в %) по формуле:

$$\tilde{\sigma}_{вн.г} = \frac{\tilde{\sigma}_{вн} \cdot 100}{\overline{C}}\,\%, \qquad (6.2)$$

$$\overline{C} = \frac{\sum_{i=1}^{m}(C_{i1} + C_{i2})}{2m}, \qquad (6.3)$$

где $\overline{C}$ - среднее содержание компонента в пробах по всем ($2m$) определениям.

Пример обработки данных внутреннего геологического контроля приведен в Приложении Б.

Вычисленная указанным способом величина относительной среднеквадратической погрешности характеризует внутрилабораторную (промежуточную) прецизионность результатов определения данного компонента в данном диапазоне содержаний методом анализа соответствующей категории (ОСТ 41-08-212-04).

Эта величина не должна превышать предельных значений, указанных в инструкции ГКЗ по применению классификации запасов к данному виду сырья. Внутрилабораторная прецизионность результатов анализа считается удовлетворительной если:

$$\widetilde{\sigma}_{вт,г} \le \sigma_{Д,г}, \qquad (6.4)$$

где $\widetilde{\sigma}_{вт,г}$ - экспериментальное значение СКО, % отн.;

$\sigma_{Д,г}$ - допустимое СКО, % отн., (норма погрешности) для проверяемого диапазона содержаний.

В противном случае результаты анализов для данного диапазона бракуются, и все пробы этого диапазона подлежат повторному анализу с выполнением внутреннего геологического контроля. В лабораторию сообщают о забраковании результатов анализов данного диапазона для выяснения причин брака.

6.11 Часто по геологическим данным (или условиям подсчета запасов) содержания полезного компонента распределяются по классам содержаний, например, вмещающая (пустая) порода, забалансовая руда, рядовая (фабричная) руда, богатая руда. Внутри каждого класса может присутствовать несколько диапазонов по содержанию полезного компонента. Как правило, выделяемые по геологическим данным классы не совпадают с рекомендованными в инструкциях ГКЗ или приведенными в Приложении А диапазонами содержаний, для которых регламентирована величина относительной средней квадратической погрешности результата анализа.

Объединение диапазонов в класс по содержанию полезного компонента и оценка среднеквадратической погрешности в целом для класса возможны, если для объединяемых диапазонов доказано постоянство экспериментальных относительных (абсолютных) средних квадратических погрешностей $\widetilde{\sigma}_{вт,г}$ ($\widetilde{\sigma}_{вт}$) и их соответствие нормам погрешности $\sigma_{Д,г}$ ($\sigma_{Д}$).

6.12 В качестве нормы погрешности для методик III категории точности принято допустимое среднее квадратическое отклонение $\sigma_{Д,г}$ результатов анализа (Приложение А), которое установлено на основе обобщения большого массива данных лабораторного контроля, выполненного в различных лабораториях геологических организаций.

Нормы погрешности характеризуют оптимальный для отрасли уровень погрешности, достичь которого, с одной стороны можно с использованием методик, рассчитанных на массовое применение в производственных лабораториях, с другой стороны, является достаточным по многолетнему опыту работы для проб, результаты анализа которых используются для подсчета запасов полезных ископаемых, геоэкологических исследований и для других ответственных целей.

6.13 Нормы погрешности установлены для каждого химического элемента (компонента) в зависимости от его содержания в пробе и являются едиными при оценке внутрилабораторной и межлабораторной погрешности, в том числе и для внутреннего геологического контроля.

6.14 Установлен тип зависимости стандартного отклонения от содержания элемента (компонента) в пробе.

Расчетное значение $\hat{\sigma}_{Д,r}$ для каждого содержания элемента (компонента) в пределах содержаний, приведенных в Приложении А находят по уравнению регрессии:

$$\hat{\sigma}_{Д,r} = 10^{a \lg C + b} \qquad (6.5)$$

или в логарифмическом масштабе

$$\lg \hat{\sigma}_{Д,r} = a \lg C + b, \qquad (6.6)$$

где C – содержание элемента (компонента) в пробе, % масс.

Значения коэффициентов «a» и «b» приведены в нижней части таблицы Приложения А.

Примечание – Значение $\hat{\sigma}_{Д,r}$ для количественных методов анализа не должно быть более 30% отн.

Для некоторых элементов приведены два значения коэффициентов «a» и «b» для различных диапазонов содержаний. Номера диапазонов указаны в нижней части таблицы Приложения А.

6.15 Расчетные значения $\hat{\sigma}_{Д,r}$ отличаются от табличных значений $\sigma_{Д,r}$ в пределах погрешности аппроксимации и потому менее точны.

В связи с этим, при метрологических исследованиях методики (аттестации методик количественного анализа), внутреннем лабораторном и геологическом контроле, аттестации стандартных образцов элементного состава и т.д. следует пользоваться только табличными значениями $\sigma_{Д,r}$.

6.16 Уравнения (6.5 и 6.6) используют для расчета стандартного отклонения ($\hat{\sigma}_{Д,r}$) при заданном (конкретном) содержании элементов (компонентов) в пробе.

Такая необходимость возникает в случае:

- малых объемов анализируемой партии проб (анализ одной – трех проб);

- неравномерном распределении проб по контролируемому диапазону (скопление результатов анализа вблизи границ диапазона);

- отсутствия в таблице Приложения А значений $\sigma_{Д,r}$ (высокие содержания). При этом допускается расчет $\hat{\sigma}_{Д,r}$ не более чем для двух-трех диапазонов, расположенных выше диапазона, для которого указано табличное значение $\sigma_{Д,r}$.

6.17 Допускается использовать расчетную величину погрешности $\hat{\sigma}_{Д,r}$ для оценки точности результатов анализа единичных проб, используемых для оценки прогнозных ресурсов (P_2 и P_1), а также запасов категории не выше C_2.

7 Внешний геологический контроль

Внешним геологическим контролем выявляются и оцениваются систематические погрешности основной лаборатории.

Этот вид контроля целесообразно выполнять в одной контролирующей лаборатории.

7.1 Внешний геологический контроль осуществляет геологическое подразделение, путем формирования партий контрольных проб из дубликатов аналитических проб, полученных при подготовке геологических проб.

7.2 В партию контрольных проб включаются только те пробы, которые прошли внутренний геологический контроль, то есть охарактеризованные в основной лаборатории двумя результатами - основным и контрольным.

7.3 Пробы, направляемые на внешний геологический контроль, должны характеризовать все классы содержаний, а также все разновидности, типы и сорта руд, если таковые выделяются.

7.4 Контролирующей лаборатории не сообщаются результаты анализов, полученные в основной лаборатории. В обязательном порядке сообщается методика (метод), которой выполнялись анализы, а также минеральный состав направляемых проб для выбора наиболее рациональной методики (метода) внешнего контрольного анализа.

По возможности контролирующая лаборатория выполняет анализы проб принципиально другим методом анализа.

7.5 В контролирующей лаборатории анализы проб выполняются со 100% внутренним контролем, в соответствии с ОСТ 41-08-214-04.

7.6 Внешний геологический контроль должен осуществляться систематически в течение контролируемого периода (квартал, полугодие) раздельно по лабораториям, проводившим основные анализы. При этом количество контрольных проб в каждом диапазоне содержаний должно быть не менее 15 для каждой контролируемой лаборатории. Диапазоны содержаний могут быть объединены в классы при соблюдении требований п. 6.11.

7.7 Для каждого диапазона (или класса) содержаний определяемого компонента по результатам анализов, выполненных в основной и контролирующей лабораториях, вычисляют значения систематического расхождения с учетом его знака по формуле:

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{m} (\overline{C}_{ip} - \overline{C}_{ik})}{m}, \qquad (7.1)$$

$$\overline{d}_r = \frac{\overline{d} \cdot 100}{\overline{C}_p}, \qquad (7.2)$$

$$\overline{C}_{ik} = \frac{C_{i1} + C_{i2}}{2}, \qquad (7.3)$$

$$\overline{C}_p = \frac{\sum_{i=1}^{m} C_{ip}}{m}, \qquad (7.4)$$

где $\overline{d}$ - систематическое расхождение, выраженное в абсолютных единицах (%; г/т);

$\overline{d}_r$ - относительное систематическое расхождение, выраженное в процентах;

$\overline{C}_{ip}$ - содержание компонента в i-той пробе, определенное в основной лаборатории (среднее из двух определений);

$\overline{C}_{ik}$ - содержание компонента в i-той пробе, определенное в контролирующей лаборатории (среднее из двух определений);

$\overline{C}_p$ - средняя концентрация компонента в диапазоне (классе) содержаний в m пробах по определениям в основной лаборатории;

m - число контрольных проб;

$i = 1, 2, \ldots m$.

Примечание – Пробы разделяются на диапазоны (классы) содержаний по результатам основных анализов проб.

Пример обработки данных внешнего геологического контроля дан в Приложении Б.

7.8 Значимость систематических расхождений оценивается с помощью t-критерия (распределение Стьюдента) (Приложение В). Дополнительная обработка результатов внешнего геологического контроля может выполняться с применением других способов: критерия «ничтожной погрешности», критерия знаков (Приложение Г), построения корреляционных графиков и т.п. Если выявлены систематические расхождения, которые могут иметь значение при подсчете запасов, руководство организации, выполняющей геологоразведочные работы, организует арбитражный контроль.

7.9 При проверке значимости систематической составляющей абсолютной погрешности с помощью t-критерия рассчитывают значение:

$$t_{расч} = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{m}}{\tilde{\sigma}_d}, \qquad (7.5)$$

где $\tilde{\sigma}_d$ - СКО единичных расхождений (d_i).

Значение ($\tilde{\sigma}_d$) рассчитывают по формуле:

$$\tilde{\sigma}_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(d_i - \bar{d})^2}{m-1}}. \qquad (7.6)$$

7.10 Если расчетное значение $t_{расч}$ окажется больше табличного (Приложение В, таблица 1) систематическая погрешность значима и оценивается величиной $\bar{d}$ или $\bar{d}_r$. Если $t_{расч} \le t_{табл}$, то для данного уровня значимости и при данном числе степеней свободы систематическая погрешность незначима.

7.11 Систематической погрешностью можно пренебречь [значение систематической составляющей относительной погрешности ($\bar{d}_r$) незначимо на фоне допустимого СКО относительной погрешности $\sigma_{Д,r}$ (Приложение А)], если для каждого диапазона содержаний, входящего в контролируемый диапазон (класс), выполняются условия в соответствии с критерием «ничтожных погрешностей»:

$$|\bar{d}_r| \le K_p \cdot \sigma_{Д,r}, \qquad (7.7)$$

где K_p – коэффициент, принимающий значения от 0,33 до 0,8.

Этот коэффициент рассчитан с учетом величины предельной погрешности, обусловленной округлением чисел при расчете результатов анализа и последующих арифметических операциях, выполняемых при расчете статистических характеристик.

Значения K_p в зависимости от величины $\sigma_{Д,г}$ приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1.

Зависимость K_p от $\sigma_{Д,г}$

$\sigma_{Д,г}$	K_p
0,7 – 0,9	0,80
1,0 – 1,5	0,65
1,6 – 1,9	0,55
2,0 – 4,9	0,45
≥ 5,0	0,33

Примечание – Значения K_p не противоречат требованиям ГОСТ 8.207-76.

7.12 При контроле правильности результатов рекомендуется проводить оценку значимости систематической составляющей погрешности, используя оба подхода.

Если по *t-критерию* систематическая погрешность оказалась незначимой, а по критерию «ничтожной погрешности» она существенна, то эксперимент необходимо продолжить, увеличив статистику (практически можно ограничиться объемом выборки 36-40 измерений).

7.13 Если систематическое расхождение значимо на основании обоих методов, то дальнейшие расчеты не выполняют, а делают вывод о неудовлетворительном качестве анализа и устанавливают причины их возникновения.

8 Контроль правильности и точности результатов анализа с помощью стандартных образцов (СО) и аттестованных смесей (АС)

8.1 Контроль правильности и точности результатов анализа (измерений) основан на информации, получаемой в основной лаборатории за установленный период контроля (квартал, полугодие и т.д.) при выполнении серии контрольных измерений содержания компонентов в достаточно представительном наборе СО и АС, аналогичных исследуемым пробам.

8.2 Для контроля правильности и точности используют результаты анализов государственных (ГСО) и отраслевых (ОСО) стандартных образцов состава и аттестованных смесей (АС), изготовленных на основе ГСО и ОСО.

Целесообразно также использовать СО, приготовленные на основе материала разведуемого объекта и аттестованные как стандартные образцы предприятия (СОП) с соблюдением требований ОСТ 41-08-252-85.

Не допускается использовать для контроля те же СО или АС, которые применяются для градуирования средств измерения, используемых в анализе.

8.3 *Оценка правильности (точности) контрольных измерений с помощью одного СО (АС).*

8.3.1 Оценка погрешности результатов анализа с помощью одного стандартного образца допустима, если состав стандартного образца соответствует валовому составу анализируемых по методике объектов, а содержание в нем аттестованных компонентов отличается от определяемых в объекте не более чем в 2,5 раза. Таким образом, с помощью одного стандартного образца можно охарактеризовать погрешности результатов определения в пределах только двух-трех диапазонов содержаний по таблице Приложения А.

Для проверки правильности анализа по всему диапазону определяемых содержаний требуется несколько СО состава.

8.3.2 Для получения надежных заключений о правильности и точности результатов должно быть набрано не менее 15 измерений СО (АС), полученных при выполнении внутреннего лабораторного оперативного контроля (ВОК) точности (ОСТ 41-08-214-04, раздел 5).

8.3.3 При статистической обработке результатов контроля из общего числа измерений ($m \geq 15$) исключаются результаты, которые расходятся с установленным (аттестованным) содержанием компонента в СО (АС) более чем на $2{,}5 \cdot \sigma_{Д,r}$ (Приложение А).

Число исключенных результатов в выборке не должно превышать двух. В противном случае необходимо выяснить и устранить причины получения анормальных результатов.

После исключения анормальных результатов число оставшихся результатов должно составлять не менее пятнадцати ($m \geq 15$).

8.3.4 По экспериментальным данным рассчитывают фактические значения стандартного отклонения ($\widetilde{\sigma}_{вт}$) и систематической погрешности результатов контрольных определений, выраженное средним арифметическим отклонением ($\overline{d}$) результатов анализа от установленного (аттестованного) содержания компонента в СО (АС), характеризующее правильность результатов анализа.

8.3.5 Оценку величины $\widetilde{\sigma}_{вт,r}$, характеризующую внутрилабораторную прецизионность, проводят по результатам измерений, выполненных в разное время, желательно разными исполнителями, на разных приборах установленных типов, с применением реактивов разных партий и т.п.

8.3.6 Результаты анализа располагают в соответствии с формой, приведенной в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Номер результата анализа	Результаты анализа C_j	$x_j = C_j - \overline{C}$	x_j^2
1	C_1	x_1	x_1^2
2	C_2	x_2	x_2^2
...	...	...	...
j	C_j	x_j	x_j^2
...	...	...	...
m	C_m	x_m	x_m^2
Суммы	$\sum_{j=1}^{m} C_j$		$\sum_{j=1}^{m} x_j^2$

8.3.7 Значения $\tilde{\sigma}_{sm}$ и $\tilde{\sigma}_{sm,r}$ вычисляют по формулам:

$$\tilde{\sigma}_{sm} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m} x_j^2}{m-1}}; \qquad (8.1)$$

$$\tilde{\sigma}_{sm,r} = \frac{\tilde{\sigma}_{sm} \cdot 100}{\overline{C}}\%, \qquad (8.2)$$

где $\overline{C} = \frac{\sum_{j=1}^{m} C_j}{m}$ - среднее арифметическое из результатов определения;

C_j - j-тый результат определений ($j = 1, 2..., m$).

8.3.8 Значения $\overline{d}$ и $\overline{d}_r$ вычисляют по формулам:

$$\overline{d} = \frac{\sum_{j=1}^{m} d_j}{m} = \overline{C} - C_o;\ d_j = C_j - C_o, \qquad (8.3)$$

$$\overline{d}_r = \frac{\overline{d} \cdot 100}{C_o}\%. \qquad (8.4)$$

Статистическую значимость $\overline{d}$ и $\overline{d}_r$ оценивают в соответствии с п.п 7.9-7.11.

8.3.9 Если $\overline{d}_r$ незначимо, вычисляют $\widetilde{\sigma}_{\Sigma}$ и $\widetilde{\sigma}_{\Sigma,r}$, характеризующие средние квадратические отклонения погрешности измерений:

$$\widetilde{\sigma}_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m}(C_j - C_o)^2}{m}}; \qquad (8.5)$$

$$\widetilde{\sigma}_{\Sigma,r} = \frac{\widetilde{\sigma}_{\Sigma} \cdot 100}{C_o}\%. \qquad (8.6)$$

При этом $\widetilde{\sigma}_{вт,r} \approx \widetilde{\sigma}_{\Sigma,r}$.

8.3.10 Категорию точности анализа (соответствие значений $\widetilde{\sigma}_{вт,r}$, $\widetilde{\sigma}_{\Sigma,r}$ допустимым) устанавливают в соответствии с п. 6.10.

9 Арбитражный контроль

9.1 Арбитражный геологический контроль, в отличие от внутреннего и внешнего геологического контроля, выполняют только в том случае, когда по материалам внешнего геологического контроля выявляются значимые систематические расхождения между результатами основной и контролирующей лабораториями.

Наличие противоречий между результатами измерений двух лабораторий может быть объяснено:

- разницей в испытуемых пробах;
- разными значениями внутрилабораторной промежуточной прецизионности.

9.2 При невозможности выявления причин систематических расхождений между результатами основной и контролирующей лабораториями и их устранения прибегают к помощи лаборатории третьей стороны.

Такая референтная лаборатория должна быть лабораторией высокого рейтинга, работающий с хорошей внутрилабораторной прецизионностью при реализации методик (методов) измерений в конкретно рассматриваемом случае (определение содержаний именно тех элементов (компонентов), по которым имеются расхождения между основной и контролирующей лабораториями).

9.3 Для арбитражного контроля используются дубликаты аналитических проб, для которых имеются результаты основных и внешних контрольных анализов.

На арбитражный анализ направляется 30-40 проб на класс содержаний, по которому выявлены систематические расхождения.

9.4 В партию проб, направляемую на арбитражный анализ, включаются в зашифрованном виде стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС), проанализированные в основной и контролирующей лабораториях. СО и АС включаются в партию проб класса, содержание определяемого компонента в котором близко к аттестованному содержанию этого компонента в СО или АС.

9.5 Результаты анализов арбитражного контроля сравниваются с результатами анализов основной лаборатории и лаборатории, выполнявшей внешнеконтрольные анализы геологического контроля. Статистическая обработка результатов анализов основной и арбитражной лабораторий, а также контролирующей и арбитражной лабораторий осуществляется аналогично с обработкой данных внешнего геологического контроля (п. 7).

При этом данные арбитражного контроля принимают за истинные, а установленную систематическую погрешность относят к тем результатам, полученным в основной или в контролирующей лабораториях, которые имеют систематическую погрешность по данным арбитражных анализов.

Вопрос о необходимости повторного анализа всех проб данного диапазона (класса) или контролируемого периода, или введении в результаты основных анализов соответствующей поправки решается после получения данных арбитражного контроля организацией, проводящей геологоразведочные работы.

9.6 Поправочный коэффициент рассчитывается по формуле:

$$K = (100 - \bar{d}_r)/100, \qquad (9.1)$$

где $\bar{d}_r$ - относительное систематическое расхождение результатов основных (рядовых) анализов для данного диапазона (класса) содержаний, выявленное при арбитражном анализе, %.

При расчете поправочного коэффициента необходимо учитывать знак $\bar{d}_r$. Исправленный результат рядового анализа i-той пробы $C_{ip}^{исп}$ находят по формуле:

$$C_{ip}^{исп} = K \cdot C_{ip}, \qquad (9.2)$$

где C_{ip} – содержание компонента в i-той пробе (рядовой анализ), %.

Введение поправочных коэффициентов не допускается без проведения арбитражных анализов.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Таблица

Допустимые относительные средние квадратические отклонения ($\sigma_{д,r}$) результатов анализа, выполняемого методами III категории точности, % отн.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %		Элемент или оксид							
			Al_2O_3	BaO	BeO	B_2O_3	V_2O_5	Bi	H_2O^-	H_2O^+
1	60,0-69,9		1,1	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9		1,2	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9		1,6	2,8	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9		2,1	4,0	-	1,6	-	-	-	-
5	20,0-29,9		2,8	5,4	-	2,1	-	-	-	1,4
6	10,0-19,9		3,5	7,0	1,8	2,8	-	-	2,1	2,1
7	5,0-9,9		5,4	9,0	2,5	4,0	-	-	3,5	3,5
8	2,0-4,9		8,0	11	3,5	6,0	6,0	6,0	5,4	5,4
9	1,0-1,9		11	13	4,6	9,0	8,0	6,5	7,0	7,0
10	0,50-0,99		15	16	6,0	12	10	7,0	9,0	9,0
11	0,20-0,49		20	19	8,0	15	12	8,6	11	11
12	0,10-0,19		25	21	10	19	16	10	14	14
13	0,050-0,099		28	27	12	24	18	12	21	21
14	0,020-0,049		30	28	16	27	21	16	-	-
15	0,010-0,019		30	30	20	28	25	21	-	-
16	0,0050-0,0099		30	30	27	30	30	27	-	-
17	0,0020-0,0049		30	30	30	30	30	30	-	-
18	0,0010-0,0019		30	30	30	30	30	30	-	-
18	0,00050-0,00099		30	30	30	30	30	30	-	-
20	0,00020-0,00049		30	30	30	30	30	30	-	-
21	0,00005-0,00019		30	30	30	30	30	30	-	-
22	0,000020-0,000049		30	30	30	30	30	30	-	-
коэффициенты уравнения		«a»	1-7* -0,63	-0,32	-0,34	-0,42	-0,26	-0,24	-0,44	-0,44
			8-22* -0,38							
		«b»	1-7* 1,29	1,12	0,7	0,93	0,92	0,88	0,86	0,86
			8-22* 1,11							

*- номера диапазонов

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид						
		WO_3	W	Ga	Ge	FeO	Fe_2O_3	Fe
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	0,7	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	1,1	0,8	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	1,4	0,9	0,7
4	30,0-39,9	-	-	-	-	1,8	1,1	0,8
5	20,0-29,9	-	-	-	-	2,3	1,4	1,0
6	10,0-19,9	-	-	-	-	2,8	2,1	1,6
7	5,0-9,9	6,0	5,4	-	-	4,3	4,3	3,0
8	2,0-4,9	7,0	6,5	-	-	6,5	7,0	5,6
9	1,0-1,9	8,0	7,5	-	-	9,3	10	9,0
10	0,50-0,99	9,0	8,6	-	-	14	13	11
11	0,20-0,49	11	10	-	-	20	17	15
12	0,10-0,19	13	12	7,0	7,0	25	21	20
13	0,050-0,099	15	14	9,0	9,0	30	25	23
14	0,020-0,049	19	18	11	11	30	28	27
15	0,010-0,019	25	23	12	13	30	30	30
16	0,0050-0,0099	30	28	15	16	30	30	30
17	0,0020-0,0049	30	30	18	20	30	30	30
18	0,0010-0,0019	30	30	21	23	30	30	30
18	0,00050-0,00099	30	30	25	26	30	30	30
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	30
коэффициенты уравнения	«a»	-0,22	-0,22	-0,23	-0,23	-0,5	1-9* -0,73 10-22* -0,26	3-9* -0,73 10-22* -0,26
	«b»	0,93	0,91	0,69	0,69	1,04	1-9* 1,19 10-22* 1,1	3-9* 1,08 10-22* 1,06

*- номера диапазонов

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %		Элемент или оксид								
			Au а	*Au* б	*Au* в	*In*	*Y*	*Cd*	K_2O	*CaO*	*Co*
1	60,0-69,9		-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9		-	-	-	-	-	-	-	1,2	-
3	40,0-49,9		-	-	-	-	-	-	-	1,4	-
4	30,0-39,9		-	-	-	-	-	-	-	1,8	-
5	20,0-29,9		-	-	-	-	-	-	-	2,1	-
6	10,0-19,9		-	-	-	-	5,6	-	3,5	3,2	-
7	5,0-9,9		-	-	-	-	6,6	-	5,4	5,0	-
8	2,0-4,9		-	-	-	-	8,0	-	8,0	6,8	-
9	1,0-1,9		-	-	-	-	9,9	4,6	10	9,0	2,1
10	0,50-0,99		-	-	-	-	11,8	5,7	12	12	2,8
11	0,20-0,49		-	-	-	-	14,3	7,5	16	16	4,3
12	0,10-0,19		-	-	-	-	17,6	10	20	21	5,4
13	0,050-0,099		-	-	-	11	21,0	13	23	28	8,0
14	0,020-0,049		-	-	-	14	25,4	18	28	30	14
15	0,010-0,019		-	-	-	17	30,0	21	30	30	20
16	0,0050-0,0099		3,2	6,5	9,0	21	30,0	25	30	30	30
17	0,0020-0,0049		5,4	9,0	12	24	30,0	30	30	30	30
18	0,0010-0,0019		8,2	12	20	28	30,0	30	30	30	30
18	0,00050-0,00099		12	18	27	30	30,0	30	30	30	30
20	0,00020-0,00049		18	27	30	30	30,0	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019		27	30	30	30	30,0	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049		30	30	30	30	30,0	30	30	30	30
коэффициенты уравнения		«a»	-0,48	-0,48	-0,48	-0,25	-0,25	-0,31	-0,35	-0,52	-0,33
		«b»	-0,43	-0,22	-0,06	0,76	1,04	0,72	0,99	1,02	0,75

Примечание:

Au а - пробы с тонкодисперстным золотом, главным образом в сульфидах (крупностью до 0,1 мм);

Au б - пробы со средним по крупности золотом в сульфидах и кварце (крупностью до 0,6 мм);

Au в - пробы с крупным, часто видимым золотом, главным образом в кварце (крупностью более 0,6 мм);

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %		Элемент или оксид							
			SiO_2	Li_2O	MgO	Mn	Cu	Mo	As	Na_2O
1	60,0-69,9		0,7	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9		0,8	-	1,4	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9		1,0	-	1,7	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9		1,3	-	1,8	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9		1,9	-	2,5	1,1	-	-	-	-
6	10,0-19,9		3,2	-	3,4	1,4	-	-	-	3,5
7	5,0-9,9		5,0	-	4,6	2,0	2,1	-	-	5,4
8	2,0-4,9		6,8	5,4	6,5	2,8	3,5	-	2,3	8,0
9	1,0-1,9		9,3	6,8	9,0	3,4	5,0	2,8	4,0	10
10	0,50-0,99		12	8,5	13	5,4	7,0	5,4	5,4	12
11	0,20-0,49		17	11	16	8,0	11	8,0	8,0	16
12	0,10-0,19		21	14	21	11	14	11	10	20
13	0,050-0,099		27	18	27	17	20	15	13	24
14	0,020-0,049		30	22	30	21	25	19	18	28
15	0,010-0,019		30	25	30	24	30	24	25	30
16	0,0050-0,0099		30	26	30	28	30	30	30	30
17	0,0020-0,0049		30	28	30	30	30	30	30	30
18	0,0010-0,0019		30	30	30	30	30	30	30	30
18	0,00050-0,00099		30	30	30	30	30	30	30	30
20	0,00020-0,00049		30	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019		30	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049		30	30	30	30	30	30	30	30
коэффициенты уравнения		«a»	1-6* -0,99 / 7-22* -0,38	-0,3	-0,47	-0,42	-0,36	-0,36	-0,36	-0,35
		«b»	1-6* 1,64 / 7-22* 1,04	0,87	1	0,7	0,84	0,73	0,79	0,99

*- номера диапазонов

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид						
		Ni	Nb_2O_5	*Sn*	*Pd*	*Pt*	*ппп*	Re
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	-	-	1,4	-	-	1,4	-
6	10,0-19,9	-	-	1,8	-	-	2,1	-
7	5,0-9,9	-	5,4	2,8	-	-	3,5	-
8	2,0-4,9	-	6,0	4,3	-	-	5,4	-
9	1,0-1,9	5,0	7,5	5,7	-	-	7,0	-
10	0,50-0,99	7,1	9,3	7,5	-	-	9,0	-
11	0,20-0,49	9,6	11	9,6	-	-	11	-
12	0,10-0,19	13	13	12	-	-	14	-
13	0,050-0,099	17	16	16	-	-	21	-
14	0,020-0,049	20	19	20	12,9	13,6	-	-
15	0,010-0,019	23	22	24	14,1	15,1	-	-
16	0,0050-0,0099	25	27	30	15,3	16,4	-	-
17	0,0020-0,0049	30	30	30	16,6	18	-	16
18	0,0010-0,0019	30	30	30	18,2	19,9	-	18
18	0,00050-0,00099	30	30	30	19,7	21,6	-	20
20	0,00020-0,00049	30	30	30	21,4	23,7	-	22
21	0,00005-0,00019	30	30	30	24,4	27,3	-	25
22	0,000020-0,000049	30	30	30	27,6	30	-	30
коэффициенты уравнения	«a»	-0,31	-0,23	-0,39	-0,11	-0,12	-0,44	-0,18
	«b»	0,81	0,93	0,77	0,95	0,96	0,86	0,75

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %		Элемент или оксид							
			Hg	*Pb*	Rb_2O	*Se*	*S*	*SrO*	*Ag*	*Sc*
1	60,0-69,9		-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9		-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9		-	-	-	-	0,8	-	-	-
4	30,0-39,9		-	-	-	-	1,0	-	-	-
5	20,0-29,9		-	-	-	-	1,2	-	-	-
6	10,0-19,9		-	2,1	-	-	1,5	5,0	-	-
7	5,0-9,9		-	2,8	-	-	3,3	6,5	-	-
8	2,0-4,9		-	4,7	-	-	5,4	8,0	-	-
9	1,0-1,9		5,4	6,8	10	-	7,5	10	-	12,3
10	0,50-0,99		6,0	9,0	12	3,5	10	13	-	13,9
11	0,20-0,49		7,0	11	14	4,3	12	16	-	15,9
12	0,10-0,19		9,0	14	18	5,0	14	19	-	18,5
13	0,050-0,099		11	17	21	6,5	17	23	2,5	21,0
14	0,020-0,049		14	21	25	9,0	21	29	5,0	24,1
15	0,010-0,019		17	25	30	12	26	30	7,0	28,1
16	0,0050-0,0099		21	30	30	16	28	30	9,0	30,0
17	0,0020-0,0049		26	30	30	21	30	30	12	30,0
18	0,0010-0,0019		30	30	30	28	30	30	15	30,0
18	0,00050-0,00099		30	30	30	30	30	30	18	30,0
20	0,00020-0,00049		30	30	30	30	30	30	20	30,0
21	0,00005-0,00019		30	30	30	30	30	30	25	30,0
22	0,000020-0,000049		30	30	30	30	30	30	30	30,0
коэффициенты уравнения		«*a*»	-0,27	-0,29	-0,24	-0,33	3-8* -0,68 9-22* -0,27	-0,29	-0,28	-0,18
		«*b*»	0,74	0,88	1,04	0,48	3-8* 1,05 9-22* 0,93	1,04	0,32	1,12

*- номера диапазонов

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		Sb	*Tl*	Ta_2O_5	*Te*	TiO_2	*Th*	*C*	CO_2
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	0,8	-	-	0,9
3	40,0-49,9	-	-	-	-	1,0	-	-	1,1
4	30,0-39,9	-	-	-	-	1,2	-	-	1,4
5	20,0-29,9	-	-	-	-	1,5	-	-	1,8
6	10,0-19,9	-	-	-	-	2,1	-	-	3,0
7	5,0-9,9	-	-	3,5	-	3,5	-	-	4,3
8	2,0-4,9	4,3	-	4,3	-	5,4	-	-	6,5
9	1,0-1,9	6,8	-	5,0	-	7,0	3,4	-	10
10	0,50-0,99	10	-	6,5	3,5	9,0	4,3	7,0	14
11	0,20-0,49	13	-	8,5	5,0	11	5,0	10	20
12	0,10-0,19	17	7,1	11	5,7	14	6,0	14	25
13	0,050-0,099	19	9,0	14	8,0	18	7,5	20	27
14	0,020-0,049	24	11	18	11	21	9,0	25	29
15	0,010-0,019	28	13	21	14	27	11	27	30
16	0,0050-0,0099	30	16	26	18	29	15	30	30
17	0,0020-0,0049	30	18	30	21	30	18	30	30
18	0,0010-0,0019	30	21	30	28	30	24	30	30
18	0,00050-0,00099	30	25	30	30	30	30	30	30
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30
коэффициенты уравнения	«a»	-0,29	-0,24	-0,29	-0,3	2-7* -0,71 8-22* -0,31	-0,29	-0,4	-0,58
	«b»	0,95	0,65	0,79	0,56	2-7* 1,18 8-22* 0,9	0,57	0,82	1,07

*- номера диапазонов

Продолжение табл.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %		Элемент или оксид					
			U	P_2O_5 а	P_2O_5 б	P_2O_5 в	F	CaF_2
1	60,0-69,9		-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9		-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9		-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9		-	-	-	1,1	-	2,0
5	20,0-29,9		-	-	-	1,6	-	2,5
6	10,0-19,9		-	-	-	2,7	-	3,5
7	5,0-9,9		-	-	-	3,2	-	5,0
8	2,0-4,9		-	3,2	-	-	6,5	7,0
9	1,0-1,9		2,5	4,3	2,1	-	8,0	9,0
10	0,50-0,99		3,2	6,0	3,2	-	10	12
11	0,20-0,49		3,5	8,2	5,0	-	12	-
12	0,10-0,19		4,6	9,3	7,5	-	14	-
13	0,050-0,099		5,7	12	10	-	17	-
14	0,020-0,049		6,8	16	13	-	20	-
15	0,010-0,019		9,0	21	20	-	22	-
16	0,0050-0,0099		12	24	23	-	25	-
17	0,0020-0,0049		14	27	25	-	27	-
18	0,0010-0,0019		16	29	27	-	29	-
18	0,00050-0,00099		18	30	29	-	30	-
20	0,00020-0,00049		20	30	30	-	30	-
21	0,00005-0,00019		25	30	30	-	30	-
22	0,000020-0,000049		30	30	30		30	-
коэффициенты уравнения		«a»	-0,23	-0,37	-0,44	-0,37	-0,22	-0,37
		«b»	0,45	0,7	0,44	0,7	0,94	0,87

Примечание:

P_2O_5 а - силикатные горные породы;

P_2O_5 б - железные руды;

P_2O_5 в – фосфориты

Продолжение табл.

№ диа-пазо на	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		Cr_2O_3	Cs_2O	Zn	ZrO_2	ΣРЗЭ	La, Pr, Ho, Tm	Ce, Sm, Gd	Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Yb, Lu
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	1,0	-	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	1,2	-	-	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	1,5	-	1,4	1,2	-	-	-	-
6	10,0-19,9	2,0	-	2,1	1,7	-	9,2	5,6	-
7	5,0-9,9	2,5	-	2,8	2,1	3,5	10,6	6,6	-
8	2,0-4,9	3,5	-	4,6	3,2	4,7	12,3	8,0	-
9	1,0-1,9	4,5	10	6,8	5,0	6,5	14,6	9,9	12,5
10	0,50-0,99	6,0	12	9,0	7,0	8,5	16,8	11,8	14,2
11	0,20-0,49	7,0	14	11	9,0	11	19,6	14,3	16,3
12	0,10-0,19	8,5	18	14	12	16	23,2	17,6	19,0
13	0,050-0,099	10	21	18	16	21	26,6	21,0	21,5
14	0,020-0,049	11	25	21	18	25	30,0	25,4	24,7
15	0,010-0,019	14	30	25	21	30	30,0	30,0	28,7
16	0,0050-0,0099	18	30	27	24	30	30,0	30,0	30,0
17	0,0020-0,0049	21	30	29	27	30	30,0	30,0	30,0
18	0,0010-0,0019	28	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
18	0,00050-0,00099	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
коэффициенты уравнения	«a»	-0,31	-0,24	4-8* -0,61	4-12* -0,44	-0,39	-0,2	-0,25	-0,18
				9-22* -0,28	13-22* -0,16				
	«b»	0,59	1,04	4-8* 1	4-12* 0,71	0,88	1,2	1,04	1,13
				9-22* 0,9	13-22* 1,02				

*- номера диапазонов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Примеры выполнения геологического контроля

Пример Б. 1. *Обработка данных внутреннего геологического контроля*

Название месторождения _____

Название лаборатории _____

Метод анализа _____

Определяемый компонент медь

Класс содержаний 0,5 – 0,99%

Рядовые анализы выполнены в период с 10.05.02 по 01.08.02 г

Контрольные анализы выполнены в период с 20.10.02 по 01.11.02.

Таблица Б. 1

Результаты внутреннего геологического контроля

№ пп	№ рядовых анализов	Содержание по рядовому анализу C_{i1}, %	№ контрольных анализов	Содержание по контрольному анализу C_{i2}, %	Разность $C_{i1} - C_{i2}$	Квадрат разности $(C_{i1} - C_{i2})^2$
1	2	3	4	5	6	7
1	178	0,86	5047	0,86	0,00	0,0000
2	361	0,53	5048	0,55	0,02	0,0004
3	576	0,86	5049	0,85	0,01	0,0001
4	629	0,60	5051	0,59	0,01	0,0001
5	718	0,54	5052	0,51	0,03	0,0009
6	731	0,91	5053	1,02	0,11	0,0121
7	744	0,87	5054	0,84	0,03	0,0009
8	750	0,53	5082	0,47	0,06	0,0036
9	793	0,68	5083	0,64	0,04	0,0016
10	800	0,51	5084	0,51	0,00	0,0000
11	807	0,50	5085	0,49	0,01	0,0001
12	813	0,93	5086	0,95	0,02	0,0004
13	817	0,73	5087	0,73	0,00	0,0000
14	821	0,86	5088	0,87	0,01	0,0001
15	829	0,60	5089	0,61	0,01	0,0001
16	830	0,74	5090	0,75	0,01	0,0001
17	835	0,98	5091	0,95	0,03	0,0009
18	842	0,94	5092	0,96	0,02	0,0004
19	849	0,59	5093	0,60	0,01	0,0001
20	853	0,54	5094	0,55	0,01	0,0001

Продолжение табл. Б.1

1	2	3	4	5	6	7
21	858	0,58	5095	0,48	0,10	0,0100
22	862	0,55	5096	0,55	0,00	0,0000
23	863	0,66	5097	0,68	0,02	0,0004
24	912	0,53	5098	0,51	0,02	0,0004
25	924	0,55	5099	0,57	0,02	0,0004
26	927	0,52	5100	0,53	0,01	0,0001
27	951	0,50	5101	0,51	0,01	0,0001
28	932	0,50	5102	0,49	0,01	0,0001
29	933	0,65	5230	0,70	0,05	0,0025
30	949	0,91	5231	0,91	0,00	0,0000
31	955	0,59	5232	0,59	0,00	0,0000
32	957	0,53	5233	0,55	0,02	0,0004
33	960	0,88	5234	0,89	0,01	0,0001
34	969	0,58	5235	0,57	0,01	0,0001
35	975	0,79	5236	0,84	0,05	0,0025
36	978	0,53	5237	0,53	0,00	0,0000
37	980	0,58	5238	0,58	0,00	0,0000
38	984	0,51	5239	0,53	0,02	0,0004
39	987	0,73	5240	0,94	0,21	0,0441
40	992	0,88	5241	0,85	0,03	0,0009
41	996	0,99	5242	0,95	0,04	0,0016
42	1037	0,85	5243	1,09	0,24	0,0576
43	1042	0,50	5244	0,47	0,03	0,0009
Сумма		29,19		29,61		0,1446

$$\widetilde{\sigma}_{вн} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(C_{i1} - C_{i2})^2}{2m}} = \sqrt{\frac{0,1446}{2 \cdot 43}} = \sqrt{0,0017} \approx 0,04\% \text{ (масс)}$$

$$\overline{C} = \frac{29,19 + 29,61}{2 \cdot 43} = 0,68\% \text{ (масс)}$$

$$\widetilde{\sigma}_{вн,г} = \frac{\widetilde{\sigma}_{вн} \cdot 100}{\overline{C}} = \frac{0,04 \cdot 100}{0,68} \approx 5,9\% \text{ (отн.)}$$

Предельное значение относительной среднеквадратической погрешности $\sigma_{Д,г}$, для класса содержаний 0,5 – 1,0% (масс), составляет 7,0% (отн.); следовательно, внутрилабораторная прецизионность результатов определения меди удовлетворительная.

Пример Б. 2 *Обработка данных внешнего геологического контроля*

Название месторождения _____

Название основной лаборатории _____

Метод анализа (основная лаборатория) _____

Название контролирующей лаборатории _____

Метод анализа (контролирующая лаборатория)

Определяемый компонент медь

Класс содержаний 0,40 – 0,99

Основной анализ выполнен в период с 15.02.02 по 10.03.02

Контрольный анализ выполнен в период с 20.05.02 по 15.06.02

Таблица Б. 2

Результаты внешнего геологического контроля

№ п/п	Шифры		Результаты определения, %		Расхождение, %	Отклонение расхождений от среднего	Квадрат отклонений от среднего
	основная лаборатория	контролирующая лаборатория	основная лаборатория (среднее из двух определений) $\overline{C}_{1i}$	контролирующая лаборатория (среднее из двух определений) $\overline{C}_{2i}$	$d_i = \overline{C}_{1i} - \overline{C}_{2i}$	$\overline{d}_i - \overline{d}$	$(d_i - \overline{d})^2$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	178	1	0,86	0,79	0,07	0,10	0,0100
2	361	2	0,43	0,49	-0,06	-0,03	0,0009
3	718	3	0,54	0,62	-0,08	-0,05	0,0025
4	731	4	0,91	0,90	0,01	0,04	0,0016
5	750	5	0,43	0,50	-0,07	-0,04	0,0016
6	835	6	0,98	0,98	0,00	0,03	0,0009
7	858	7	0,58	0,68	-0,10	-0,07	0,0049
8	933	8	0,65	0,64	0,01	0,04	0,0016
9	975	9	0,79	0,77	0,02	0,05	0,0025
10	978	10	0,43	0,49	-0,06	-0,03	0,0009
11	987	11	0,73	0,72	0,01	0,04	0,0016
12	996	12	0,99	0,97	0,02	0,05	0,0025
13	1037	13	0,85	0,90	-0,05	-0,02	0,0004
14	1042	14	0,50	0,58	-0,08	-0,05	0,0025
15	1056	15	0,68	0,74	-0,06	-0,03	0,0009
16	1084	16	0,77	0,84	-0,07	-0,04	0,0016
17	200	17	0,65	0,64	0,01	0,04	0,0016
18	1101	18	0,52	0,57	-0,05	-0,02	0,0004
19	169	19	0,49	0,56	-0,07	-0,04	0,0016
20	1110	20	0,70	0,71	-0,01	0,02	0,0004

Продолжение табл. Б. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
21	202	21	0,81	0,88	-0,07	-0,04	0,0016
22	205	22	0,92	0,90	0,02	0,05	0,0025
23	210	23	0,67	0,66	0,01	0,04	0,0016
24	235	24	0,58	0,64	-0,06	0,03	0,0009
25	264	25	0,50	0,55	-0,05	0,02	0,0004
26	1112	26	0,61	0,60	0,01	0,04	0,0016
27	276	27	0,72	0,72	0,00	0,03	0,0009
28	245	28	0,81	0,87	-0,06	0,03	0,0009
29	1020	29	0,92	0,94	-0,02	0,01	0,0001
30	948	30	0,52	0,51	0,01	0,04	0,0016
31	905	31	0,61	0,65	-0,04	0,01	0,0001
32	919	32	0,73	0,76	-0,03	0,00	0,0000
33	984	33	0,64	0,64	0,00	0,03	0,0009
34	190	34	0,90	0,93	-0,03	0,00	0,0000
35	191	35	0,58	0,62	-0,04	-0,01	0,0001
36	203	36	0,61	0,60	0,01	0,04	0,0016
	Сумма		24,61	25,56	-0,95		0,0557

Б.2.1 Расчет среднего систематического расхождения

Число контрольных проб $m = 36$.

Среднее содержание по классу содержаний:

$$\overline{C}_p = \frac{\sum_{i=1}^{m} C_{ip}}{m} = \frac{24,61}{36} = 0,68\%$$

Абсолютное систематическое расхождение:

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{m} (\overline{C}_{ip} - \overline{C}_{ik})}{m} = \frac{\sum_{i=1}^{m} d_i}{m} = \frac{-0,95}{36} = -0,026\% \approx -0,03\%$$

Относительное систематическое расхождение:

$$\overline{d}_r = \frac{\overline{d} \cdot 100}{\overline{C}_p} = \frac{-0,026 \cdot 100}{0,68} = -3,8\%$$

Б.2.2 Оценка значимости систематического расхождения с помощью *t*-критерия (распределение Стьюдента).

$$t_{эксп} = \frac{|\overline{d}|\sqrt{m}}{\widetilde{\sigma}_d},$$

где $\widetilde{\sigma}_d$ - выборочное среднее квадратическое отклонение, рассчитываемое по формуле:

$$\tilde{\sigma}_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(d_i - \bar{d})^2}{m-1}}$$

$$\tilde{\sigma}_d = \sqrt{\frac{0{,}0557}{36-1}} = \sqrt{0{,}0016} = 0{,}04;$$

$$t_{эксп.} = \frac{|-0{,}026| \cdot \sqrt{36}}{0{,}04} = 3{,}9.$$

Теоретическое значение t табулировано; $f = m - 1$ – число степеней свободы (табл. Приложения В). Для уровня значимости 0,05 (95%-ная доверительная вероятность) при $m = 36$ величина $t_{0,05}(35)$ составляет *2,03*; $t_{эксп.} > t_{теор}$.

Следовательно, систематическое расхождение значимо.

Б.2.3 Оценка значимости систематического расхождения по критерию «ничтожной погрешности».

Значимость систематической погрешности можно оценить по величине отношения полученной систематической погрешности $\bar{d}_r$ к $\sigma_{Д,r}$ – допустимому среднеквадратическому отклонению для методов III категории (Приложения А).

При этом используют критерий «ничтожной погрешности» в соответствии с п. 7.11.

Для оценки значимости систематической погрешности по этому критерию используют те же данные из табл. Б. 2. Если класс содержаний какого-либо компонента в рудах охватывает два диапазона (таблица Приложения А), то допустимое среднеквадратическое отклонение для объединенного интервала $\overline{\sigma}_{Д,r}$ равно:

$$\overline{\sigma}_{Д,r} = \sqrt{\frac{\sigma^2_{Д,r1} + \sigma^2_{Д,r2}}{2}},$$

где $\sigma_{Д,r1}$ и $\sigma_{Д,r2}$ - допустимые относительные отклонения для первого и второго диапазона, %.

В данном примере для меди класс содержаний соответствует двум диапазонам

(0,2 - 0,49 и 0,5 – 0,99); объединенный диапазон равен (0,40 – 0,99).

$$\overline{\sigma}_{Д,r} = \sqrt{\frac{7^2 + 11^2}{2}} = \sqrt{\frac{49 + 121}{2}} \approx 9,$$

$$\frac{|\bar{d}_r|}{\sigma_{д.г}} = \frac{|-3{,}8|}{9} = 0{,}42 > 0{,}33 \cdot$$

Систематическое расхождение значимо.

Б.2.4 Оценка значимости систематического расхождения по критерию знаков.

Критерий знаков является самым простым, но наименее надежным критерием. По данным таблицы Б. 2 Приложения Б рассчитывают число разностей, имеющих знак плюс и минус. Получено 21 минус и 12 плюсов. Согласно таблице Приложения Г, для того, чтобы при выборке $m = 33$ были основания утверждать, что погрешность значима, число плюсов должно быть меньше или равно 10. Следовательно, по этому критерию систематическое расхождение в данном примере статистически незначимо.

Таким образом, по t-критерию и по критерию «ничтожной погрешности» систематическое расхождение оценено как значимое, в то время как по критерию знаков из тех же данных следует, что это расхождение незначимо. В этом случае принимается, что систематическое расхождение значимо.

Если причины систематической погрешности не установлены. привлекается арбитражная лаборатория (р. 9).

В данном примере по результатам анализа проб, полученным в арбитражной лаборатории, выявлено значимое систематическое расхождение $\bar{d}_r = -4{,}0\,\%$.

Б.2.5 Введение поправки в результаты рядовых анализов.

Величина поправочного коэффициента для введения поправки в результаты анализа основной лаборатории, приведенные в таблице Б. 2 настоящего приложения, равна:

$$K = \frac{100 - \bar{d}_r}{100} = \frac{100 - (-4{,}0)}{100} = \frac{104}{100} = 1{,}04$$

Для первой пробы (табл. Б. 1) исправленное значение рядового анализа равно:

$$C_{2,0}^{исп} = K \cdot C_{1,0} = 1{,}04 \cdot 0{,}86 = 0{,}89,$$

для второй пробы:

$$C_{2,0}^{исп} = 1{,}04 \cdot 0{,}43 = 0{,}45.$$

Пример Б. 3 *Оценка случайной и систематической погрешности с помощью одного стандартного образца*

Для проверки правильности рентгеноспектрального определения тория в лопаритовых концентратах стандартный образец лопаритового концентрата, содержащий 0,69% тория был проанализирован в соответствии с требованиями п. 8.3.5.

Таблица Б.3

Результаты определения тория

№ п/п	Результаты определения C_i, %	$C_i - \overline{C}$	$(C_i - \overline{C})^2$
1	0,68	-0,01	0,0001
2	0,67	-0,02	0,0004
3	0,68	-0,01	0,0001
4	0,65	-0,04	0,0016
5	0,72	0,03	0,0009
6	0,71	0,02	0,0004
7	0,69	0,00	0,0000
8	0,65	-0,04	0,0016
9	0,66	-0,03	0,0009
10	0,69	0,00	0,0000
11	0,64	-0,05	0,0025
12	0,69	0,00	0,0000
13	0,71	0,02	0,0004
14	0,72	0,03	0,0009
15	0,73	0,04	0,0016
16	0,68	-0,01	0,0001
17	0,69	0,00	0,0000
18	0,67	-0,02	0,0004
19	0,70	0,01	0,0001
20	0,69	0,00	0,0000
Суммы	13,72	-0,08	0,0120

Рассчитывают $\tilde{\sigma}_{am}$, $\tilde{\sigma}_{am,r}$ по формулам 8.1 и 8.2.

$$\overline{C} = \frac{\sum_{1}^{20} C_i}{20} = \frac{13,72}{20} \approx 0,69\%;$$

$$\tilde{\sigma}_{am} = \sqrt{\frac{0,0120}{19}} = \sqrt{0,00063} = 0,025\%;$$

$$\tilde{\sigma}_{am,r} = \frac{0{,}025 \cdot 100\%}{0{,}69} = 3{,}6\% .$$

Рассчитывают $\bar{d}$, $\bar{d}_r$ по формулам (8.3) и (8.4):

$\bar{d} = \bar{C} - C_0 = 0{,}686 - 0{,}69 = -0{,}004\%$;

$$\bar{d}_r = \frac{-0{,}004 \cdot 100\%}{0{,}69} = -0{,}6\% .$$

Систематическое отклонение ($\bar{d}_r$) незначимо в соответствии с п.7.11, т.к. $|-0{,}6| < K \cdot \sigma_{Д,r}$, $\sigma_{Д,r} = 4{,}3\%$; $K \cdot \sigma_{Д,r} = 0{,}45 \cdot 4{,}3 = 1{,}9\%$.

Значение $\sigma_{\Sigma,r} \approx \sigma_{am,r}$. Рассчитывают $Z = \frac{4{,}3}{3{,}6} = 1{,}2$.

Вывод: прецизионность и правильность определения тория в лопаритовом концентрате в диапазоне содержаний 0,5-1,9% подтверждена, поскольку для этого диапазона содержаний $Z \approx 1$, а систематическое отклонение ($\bar{d}_r$) незначимо.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Таблица

Значения критерия Стьюдента (*t – критерия*)
для различных уровней значимости (двухсторонний критерий)

f	$t_{0,95}$	$t_{0,90}$
1	12,71	6,31
2	4,30	2,91
3	3,18	2,35
4	2,78	2,13
5	2,57	2,02
6	2,45	1,94
7	2,37	1,90
8	2,31	1,86
9	2,26	1,83
10	2,23	1,81
11	2,20	1,80
12	2,18	1,78
13	2,16	1,77
14	2,15	1,76
15	2,13	1,75
16	2,12	1,75
17	2,11	1,74
18	2,10	1,73
19	2,09	1,73
20	2,09	1,73
21	2,08	1,72
22	2,07	1,72
23	2,07	1,71
24	2,06	1,71
25	2,06	1,71
26	2,06	1,71
27	2,05	1,70
28	2,05	1,70
29	2,04	1,70
30	2,04	1,70
40	2,02	1,68
60	2,00	1,67
120	1,98	1.66

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)

Таблица

Критерий знаков для 0,05 уровня значимости
(0,95 %-ная доверительная вероятность).
Число испытаний с реже встречающимся знаком

m	Число знаков	m	Число знаков	m	Число знаков
1		21	5	41	13
2		22	5	42	14
3		23	6	43	14
4	0	24	6	44	15
5	0	25	7	45	15
6	0	26	7	46	15
7	0	27	7	47	16
8	0	28	8	48	16
9	1	29	8	49	17
10	1	30	9	50	17
11	1	31	9	51	18
12	2	32	9	52	18
13	2	33	10	53	18
14	2	34	10	54	19
15	3	35	11	55	19
16	3	36	11	56	20
17	4	37	12	57	20
18	4	38	12	58	21
19	4	39	12	59	21
20	5	40	13	60	21

gost.e-ecolog.ru