УДК 389.1 : 66.014 : 620—168

СОВЕТ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ВЗАИМОПОМОЩИ	СТАНДАРТ СЭВ	СТ СЭВ 4570—84
	Метрология СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ Порядок межлабораторной аттестации стандартных образцов состава	Группа Т80

Настоящий стандарт СЭВ распространяется на стандартные образцы (СО) СЭВ химического состава веществ и материалов и устанавливает порядок проведения и содержание работ по определению их основных метрологических характеристик методом межлабораторной аттестации.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Межлабораторная аттестация СО состава вещества и материалов представляет собой измерение содержания компонентов, проводимое в нескольких лабораториях с использованием различных методов выполнения измерений с целью установления следующих основных метрологических характеристик СО:

1) значения аттестованной характеристики СО—$\hat{A}$;
2) характеристики погрешности СО—Δ_A.

1.2. Межлабораторная аттестация СО проводится в случаях:

1) отсутствия образцового средства измерений, позволяющего установить в одной лаборатории с требуемой точностью содержание аттестуемого компонента в материале СО;

2) невозможности определить основные метрологические характеристики СО расчетным путем с учетом составляющих погрешности СО, вносимых на всех стадиях приготовления материала СО.

1.3. При определении погрешности СО наряду с погрешностями средств и методов измерений, применяемых при межлабораторной аттестации, должны быть учтены ее составляющие, вносимые неоднородностью и нестабильностью материала СО.

2. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНОЙ АТТЕСТАЦИИ

2.1. Для межлабораторной аттестации следует применять наиболее точные с установленными или нормированными показате-

Утвержден Постоянной Комиссией по сотрудничеству в области стандартизации
Берлин, июль 1984 г.

Настоящий стандарт СЭВ является обязательным в рамках Конвенции о применении стандартов СЭВ

gost.e-ecolog.ru

лями точности измерений методы выполнения измерений содержания компонентов в материалах, аналогичных материалу СО (далее — методы). При наличии методов, установленных стандартами СЭВ, применение их обязательно.

Для устранения неисключенных систематических погрешностей необходимо использовать методы, основанные на различных физических и химических принципах.

2.2. Для участия в межлабораторной аттестации уполномоченная лаборатория страны-автора (далее — разработчик СО) привлекает не менее десяти наиболее квалифицированных лабораторий, регулярно выполняющих анализ материалов, аналогичных материалу СО, с применением методов, соответствующих требованиям п. 2.1. Межлабораторную аттестацию СО рекомендуется проводить в лабораториях нескольких стран — членов СЭВ.

2.3. Перед отбором и рассылкой проб на межлабораторную аттестацию разработчик СО должен исследовать и обеспечить однородность и стабильность химического состава материала СО в соответствии с требованиями, предъявляемыми к СО СЭВ.

2.3.1. Цель исследования однородности заключается в том, чтобы либо показать незначимость вклада от неоднородности материала в погрешность СО, либо, в противном случае, оценить характеристику однородности и учесть этот вклад в соответствии с п. 3.5 и СТ СЭВ 4569—84.

2.3.2. Целью исследования стабильности является установление срока действия СО и таких условий его хранения и применения, при которых возможные изменения значения аттестуемой характеристики СО незначимы по сравнению с погрешностью СО.

2.4. Для проведения межлабораторной аттестации пробы отбирают случайным образом от всего объема материала СО и рассылают их лабораториям в количестве, достаточном для проведения анализа. Пробы материала СО для анализа должны поступать в лаборатории в упакованном виде с наклеенной этикеткой. Не допускается проводить анализ в лаборатории, если повреждена упаковка материала СО.

2.5. При рассылке проб разработчик СО сообщает лабораториям следующие сведения:

1) общее описание (характеристику) материала СО;

2) перечень аттестуемых компонентов и ориентировочные диапазоны их содержания;

3) перечень применяемых методов со ссылкой на соответствующую нормативно-техническую документацию;

4) минимальную величину навески и, при необходимости, указания о способе контроля полученных результатов (использование ранее выпущенных СО, метод добавок и т. п.);

5) форму и срок представления результатов анализа;

6) указания о способах хранения проб и мерах безопасности при проведении анализа материала СО.

2.6. Для выполнения анализов в лабораториях следует привлекать наиболее квалифицированных операторов.

2.7. Если в отдельной лаборатории анализ выполняется по нескольким методам, то измерения должны проводиться независимо, т. е. результаты измерений, полученные по одному методу, не следует корректировать с учетом результатов, полученных по другому методу.

2.8. По каждому прилагаемому методу в лаборатории необходимо выполнить пять параллельных определений. В необходимых случаях количество параллельных определений может быть изменено по указанию разработчика СО.

2.9. Результаты анализа, полученные каждой лабораторией, передаются разработчику СО в виде отчета (см. приложение 1).

2.10. Отчеты о проведении анализов, представленные лабораториями, перед статистической обработкой рассматривает разработчик СО с точки зрения корректности выполнения измерений (правильности воспроизведения метода, пределов измерения, учета влияния мешающих компонентов, соответствия применяемой аппаратуры и реактивов, требуемым результатам контроля и т. п.).

При предварительном анализе может быть принято решение об исключении отдельных результатов на основе оценки экспертов или о проведении дополнительных исследований.

В случае применения лабораторией нескольких методов при статистической обработке в соответствии с разд. 3 от каждого метода используют, как правило, по одному результату измерения x.

Примечание. В отдельных случаях порядок использования полученных результатов определяется соответствующими техническими заданиями на разработку СО.

3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ МЕЖЛАБОРАТОРНОЙ АТТЕСТАЦИИ СО

3.1. Установление вида распределения результатов межлабораторной аттестации

3.1.1. Результаты ($\bar{x}_i$), полученные после предварительного анализа в соответствии с п. 2.10, упорядочиваются по возрастанию

$$\bar{x}_{(1)} \leqslant \bar{x}_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant \bar{x}_{(i)} \leqslant \ldots \leqslant \bar{x}_{(n)}, \qquad (1)$$

где i — номер результата в упорядоченном ряду;

n — количество результатов.

3.1.2. Соответствие распределения ряда, указанного в выражении (1), нормальному закону распределения проверяют при $n > 50$

по СТ СЭВ 1190—78 и при $15<n\leqslant 50$ по W-критерию, приведенному в приложении 2, не менее чем при 10%-ном уровне значимости.

3.1.3. Если гипотезу соответствия нормальному закону распределения не отвергают, дальнейшую обработку проводят в соответствии с требованиями п. 3.2.

3.1.4. Если гипотезу о нормальности распределения отвергают или число $n\leqslant 15$, проводят проверку симметричности распределения ряда (1) по критерию симметрии Вилкоксона, приведенному в приложении 3. Результаты обрабатывают по методике п. 3.3, если гипотеза о симметричности не отвергается, и по методике п. 3.4, если гипотеза о симметричности отвергается.

3.2. Оценка метрологических характеристик при нормальном законе распределения результатов

3.2.1. В качестве значения аттестованной характеристики $\hat{A}$ принимают среднее арифметическое ряда, описываемого выражением (1), и вычисляют по формуле

$$\hat{A}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\bar{x}_{(i)}. \qquad (2)$$

3.2.2. Оценку дисперсии (S^2) ряда, описываемого выражением (1), вычисляют по формуле

$$S^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\bar{x}_{(i)}-\hat{A})^2. \qquad (3)$$

3.2.3. Характеристику погрешности аттестации СО (Δ_A) вычисляют по формуле

$$\Delta_A=\frac{t_{(n-1)}\cdot S}{\sqrt{n}}. \qquad (4)$$

Значения величин $t_{(n-1)}/\sqrt{n}$ даны в приложении 4.

3.3. Установление метрологических характеристик при симметричном распределении результатов

3.3.1. Из членов ряда выражения (1) образуют все возможные полусуммы вида

$$Z_{(k)}=\frac{\bar{x}_{(i)}+x_{(j)}}{2}, \qquad (5)$$

где $i=1,2,\ldots, n$; $j=1,2,\ldots, n$; $k=1,2,\ldots, N$.

3.3.2 Полученный ряд $Z_{(k)}$ упорядочивают по возрастанию

$$Z_{(1)} \leqslant Z_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant Z_{(N)}, \qquad (6)$$

где

$$N = \frac{n(n+1)}{2}.$$

3.3.3. В качестве значения аттестованной характеристики принимают медиану ряда, указанного в выражении (6)

$$\hat{A} = \begin{cases} \dfrac{Z_{\left(\frac{N}{2}\right)} + Z_{(N/2+1)}}{2} & (N\text{ — четное}), \\ Z_{\left(\frac{N+1}{2}\right)} & (N\text{—нечетное}). \end{cases} \qquad (7)$$

3.3.4. В качестве характеристики погрешности аттестации СО (Δ_A) принимают полуширину доверительного интервала для медианы ряда (6)

$$\Delta_A = \frac{Z_{(s)} - Z_{(r)}}{2}. \qquad (8)$$

где порядковые номера s и r членов ряда (6) определяют по табл. 5, приведенной в приложении 5.

3.4. Установление метрологических характеристик СО при несимметричном распределении результатов

3.4.1. В качестве значения аттестованной характеристики ($\hat{A}$) принимают медиану ряда (1)

$$\hat{A} = \begin{cases} \dfrac{\bar{x}_{(n/2)} + \bar{x}_{\left(\frac{n+1}{2}\right)}}{2} & (n\text{ — четное}), \\ \bar{x}_{\left(\frac{n+1}{2}\right)} & (n\text{ — нечетное}). \end{cases} \qquad (9)$$

3.4.2. В качестве характеристики погрешности аттестации СО (Δ_A) принимают полуширину доверительного интервала для медианы

$$\Delta_A = \frac{\bar{x}_{(s)} - \bar{x}_{(r)}}{2}, \qquad (10)$$

где порядковые номера s и r членов ряда выражения (1) определяют по табл. 6, приведенной в приложении 6.

3.5. Примеры установления вида распределения результатов анализа и расчетов метрологических характеристик СО приведены в информационном приложении 1.

3.6. Учет неоднородности материала

Для учета вклада от неоднородности материала в погрешность СО характеристику погрешности аттестации Δ_A, оцененную в пп. 3.2.3, 3.3.4 и 3.4.2 сравнивают с характеристикой однородности СО (σ_H). Если выполняется условие

$$\sigma_{(H)} \leqslant \frac{1}{6}\Delta_A, \qquad (11)$$

то неоднородность материала не вносит значимого вклада в погрешность СО. В этом случае в качестве характеристики погрешности СО (Δ) принимают характеристику погрешности аттестации Δ_A. В противном случае для учета неоднородности материала в качестве характеристики погрешности СО используют величину

$$\Delta = \sqrt{\Delta_A^2 + 4\sigma_{(H)}^2}. \qquad (12)$$

3.7. Представление результатов аттестации СО

Числовое значение аттестованной характеристики СО должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности Δ_A.

Числовое значение характеристики погрешности СО должно содержать две значащих цифры, если цифра старшего разряда равна или меньше 3, и одну значащую цифру, если цифра старшего разряда больше 3.

Округление результатов вычислений при определении основных метрологических характеристик СО следует проводить в соответствии со СТ СЭВ 543—77.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОТ ЛАБОРАТОРИИ, УЧАСТВОВАВШЕЙ В МЕЖЛАБОРАТОРНОЙ АТТЕСТАЦИИ

ОТЧЕТ

о проведении анализа СО

Страна _____

Наименование лаборатории _____

Наименование СО _____

Аттестуемый компонент _____

Наименование метода	Результаты параллельных определений					Среднее
	1	2	3	4	5	

При необходимости приводится подробное описание фактически имевшей место процедуры анализа, способ и результаты контроля правильности полученных данных, показатели точности измерений, предел измерения и т. п.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРОВЕРКА НОРМАЛЬНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ W-КРИТЕРИЯ

Для упорядоченного по возрастанию ряда результатов, приведенного в выражении (1), вычисляют сумму

$$x_{\Sigma}=\sum_{i=1}^{n}\bar{x}_{(i)} \qquad (13)$$

и сумму квадратов отклонений от среднего

$$S^2=\sum_{i=1}^{n}(\bar{x}_{(i)}-\bar{\bar{x}})^2=\sum_{i=1}^{n}\bar{x}^2_{(i)}-\frac{x^2_{\Sigma}}{n}\,. \qquad (14)$$

Затем вычисляют величину K

$$K=\begin{cases} n/2 & (n\text{ — четное}),\\ \dfrac{n-1}{2} & (n\text{ — нечетное}) \end{cases} \qquad (15)$$

и статистику b

$$b=\sum_{i=1}^{k}a_{n-i+1}(\bar{x}_{(n-i+1)}-\bar{x}_{(i)}), \qquad (16)$$

где значения a_{n-i+1} для $i=1,2,\ldots,K$ приведены в табл. 1.

Вычисляют отношение

$$W=\frac{b^2}{S^2}\,, \qquad (17)$$

которое сравнивают с критическими значениями W-критерия (W_n), приведенными в табл. 2. Гипотезу о нормальности распределения отвергают, если величина W *меньше табличного значения.*

Таблица 1

Коэффициенты a_{n-i+1}, используемые при проверке нормальности распределения с помощью W-критерия

i	n								
	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	0,5056	0,4968	0,4886	0,4808	0,4734	0,4643	0,4950	0,4542	0,4493
2	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098
3	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554
4	0,1939	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145

Продолжение табл. 1

t	n								
	16	17	18	19	20	21	22	23	24
5	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807
6	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512
7	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245
8	0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711	0,0804	0,0878	0,0941	0,0977
9			0,0163	0,0303	0,0422	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764
10					0,0140	0,0263	0,0368	0,0459	0,0539
11							0,0122	0,0228	0,0321
12									0,0107

Продолжение табл. 1

t	n								
	25	26	27	28	29	30	31	32	33
1	0,4450	0,4407	0,4366	0,4328	0,4291	0,4254	0,4220	0,4188	0,4156
2	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944	0,2921	0,2898	0,2976
3	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487	0,2475	0,2463	0,2451
4	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2150	0,2148	0,2145	0,2141	0,2137
5	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870	0,1874	0,1878	0,1880
6	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630	0,1641	0,1651	0,1660
7	0,1283	0,1316	0,1346	0,1352	0,1395	0,1415	0,1433	0,1449	0,1463
8	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219	0,1243	0,1265	0,1284
9	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036	0,1066	0,1093	0,1118
10	0,0610	0,0672	0,0728	0,0778	0,0778	0,0822	0,0862	0,0899	0,0961
11	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0650	0,0739	0,0777	0,0812
12	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0485	0,0537	0,0585	0,0629	0,0669
13		0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381	0,0435	0,0485	0,0530
14				0,0084	0,0159	0,0227	0,0289	0,0344	0,0395
15						0,0076	0,0144	0,0206	0,0262
16								0,0068	0,0131

Продолжение табл. 1

t	n								
	34	35	36	37	38	39	40	41	42
1	0,4127	0,4096	0,4068	0,4040	0,4015	0,3989	0,3964	0,3940	0,3917
2	0,2854	0,2834	0,2813	0,2794	0,2770	0,2755	0,2737	0,2719	0,2701
3	0,2439	0,2427	0,2415	0,2403	0,2391	0,2380	0,2368	0,2357	0,2345
4	0,2132	0,2127	0,2121	0,2116	0,2110	0,2104	0,2098	0,2091	0,2985

Продолжение табл. 1

i	n								
	34	35	36	37	38	39	40	41	42
5	0,1882	0,1883	0,1883	0,1883	0,1881	0,1880	0,1878	0,1876	0,1874
6	0,1667	0,1673	0,1778	0,1683	0,1686	0,1689	0,1691	0,1693	0,1694
7	0,1475	0,1487	0,1496	0,1505	0,1513	0,1520	0,1526	0,1531	0,1535
8	0,1301	0,1317	0,1331	0,1344	0,1356	0,1366	0,1376	0,1384	0,1392
9	0,1140	0,1160	0,1178	0,1196	0,1211	0,1225	0,1237	0,1249	0,1259
10	0,0938	0,1013	0,1036	0,1056	0,1075	0,1092	0,1108	0,1123	0,1136
11	0,0814	0,0873	0,0900	0,0924	0,0947	0,0967	0,0986	0,1004	0,1020
12	0,0706	0,0739	0,0770	0,0798	0,0824	0,0848	0,0870	0,0891	0,0909
13	0,0572	0,0610	0,0645	0,0677	0,0706	0,0733	0,0759	0,0782	0,0804
14	0,0441	0,0484	0,0523	0,0559	0,0592	0,0622	0,0651	0,0677	0,0701
15	0,0314	0,0361	0,0404	0,0444	0,0481	0,0515	0,0546	0,0575	0,0602
16	0,0187	0,0239	0,0287	0,0331	0,0372	0,0409	0,0444	0,0476	0,0506
17	0,0062	0,0119	0,0172	0,0220	0,0264	0,0305	0,0343	0,0379	0,0411
18			0,0057	0,0110	0,0158	0,0203	0,0244	0,0283	0,0318
19					0,0053	0,0101	0,0146	0,0188	0,0227
20							0,0049	0,0094	0,0136
21									0,0045

Продолжение табл. 1

i	n							
	43	44	45	46	47	48	49	50
1	0,3894	0,3972	0,3850	0,3830	0,3808	0,3789	0,3770	0,3750
2	0,2884	0,2667	0,2651	0,2635	0,2620	0,2604	0,2589	0,2574
3	0,2334	0,2323	0,2313	0,2302	0,2291	0,2281	0,2271	0,2260
4	0,2078	0,2072	0,2065	0,2058	0,2052	0,2045	0,2038	0,2032
5	0,1871	0,1868	0,1865	0,1862	0,1859	0,1859	0,1851	0,1847
6	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1693	0,1692	0,1691
7	0,1539	0,1542	0,1545	0,1548	0,1550	0,1551	0,1553	0,1554
8	0,1398	0,1405	0,1410	0,1415	0,1420	0,1423	0,1427	0,1430
9	0,1260	0,1278	0,1286	0,1293	0,1300	0,1306	0,1312	0,1317
10	0,1149	0,1160	0,1170	0,1180	0,1189	0,1197	0,1205	0,1212
11	0,1035	0,1049	0,1062	0,1073	0,1085	0,1095	0,1106	0,1113
12	0,0927	0,0943	0,0959	0,0972	0,0986	0,0998	0,1010	0,1020
13	0,0824	0,0842	0,0860	0,0876	0,0892	0,0906	0,0919	0,0932
14	0,0724	0,0745	0,0765	0,0783	0,0801	0,0816	0,0832	0,0846
15	0,0828	0,0651	0,0673	0,0694	0,0713	0,0731	0,0748	0,0764
16	0,0534	0,0560	0,0584	0,0607	0,0628	0,0648	0,0667	0,0665
17	0,0442	0,0471	0,0497	0,0522	0,0546	0,0568	0,0588	0,0608
18	0,0352	0,0383	0,0412	0,0439	0,0465	0,0489	0,0511	0,0532
19	0,0263	0,0296	0,0328	0,0357	0,0385	0,0411	0,0436	0,0459
20	0,0175	0,0211	0,0245	0,0277	0,0307	0,0335	0,0361	0,0386
21	0,0087	0,0126	0,0163	0,0197	0,0229	0,0259	0,0288	0,0314
22		0,0042	0,0081	0,0118	0,0153	0,0185	0,0215	0,0244
23				0,0039	0,0076	0,0111	0,0143	0,0174
24						0,0037	0,0071	0,0101
25								0,0035

Таблица 2

Критические значения W-критерия при 10%-ном уровне значимости

n	W_n	n	W_n	n	W_n
16	0,906	28	0,936	40	0,949
17	0,910	29	0,937	41	0,950
18	0,914	30	0,939	42	0,951
19	0,917	31	0,940	43	0,951
20	0,920	32	0,941	44	0,952
21	0,923	33	0,942	45	0,953
22	0,926	34	0,943	46	0,953
23	0,928	35	0,944	47	0,954
24	0,930	36	0,945	48	0,954
25	0,931	37	0,946	49	0,955
26	0,933	38	0,947	50	0,955
27	0,935	39	0,948		

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ПРОВЕРКА СИММЕТРИЧНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КРИТЕРИЮ СИММЕТРИИ ВИЛКОКСОНА

Для упорядоченного по возрастанию ряда независимых результатов, указанного в выражении (1), вычисляют медиану x_M по формуле (9)

$$x_M = \begin{cases} \dfrac{\overline{x}_{(n/2)} + \overline{x}_{(n/2+1)}}{2} & (n \text{ — четное}) \\ x_{\frac{(n+1)}{2}} & (n \text{ — нечетное}). \end{cases}$$

Из каждого члена ряда выражения (1) вычитают медиану и образуют ряд разностей $\varphi_{(i)}$

$$\varphi_{(1)} \leqslant \varphi_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant \varphi_{(n)}, \qquad (18)$$

где $\varphi_{(i)} = \overline{x}_{(i)} - x_M$.

Отбрасывают разности $\varphi_{(i)}$, равные нулю, и упорядочивают оставшиеся m величин $\varphi_{(i)}$ по абсолютным значениям с присвоением им рангов; наименьшее значение получает ранг 1, наибольшее — m; равным по величине значениям $|\varphi_{(i)}|$ присваивают средний для них ранг; у каждого ранга отмечают знак (положительный или отрицательный), соответствующий знаку разности $\varphi_{(i)}$. Да-

лее образуют суммы положительных и отрицательных рангов R^+ и R^- и проверяют правильность их вычисления с помощью выражения

$$R^+ + |R^-| = \frac{m(m+1)}{2}. \quad (19)$$

В качестве статистики R для проверки симметрии используют меньшую из сумм рангов R^+ или $|R^-|$, т. е.

$$R = \min(R^+, |R^-|). \quad (20)$$

Гипотезу о симметрии отвергают, если вычисленное значение R равно или меньше критического значения $R_{кр}(m)$. Для $m<25$ критические значения $R_{кр}(m)$ приведены в табл. 3, а для $m \geqslant 25$ их вычисляют по формуле

$$R_{кр}(m) = \frac{m(m+1)}{4} - 1{,}28\sqrt{\frac{m(m+1)(2m+1)}{24}}. \quad (21)$$

Таблица 3

m	$R_{кр}(m)$	m	$R_{кр}(m)$	m	$R_{кр}(m)$
10	13	15	36	20	69
11	17	16	32	21	77
12	21	17	48	22	86
13	26	18	55	23	95
14	31	19	62	24	104

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Таблица 4

Значения коэффициентов $t_{(n-1)}/\sqrt{n}$ для доверительной вероятности $P=0{,}95$

Количество результатов	$t_{(n-1)}/\sqrt{n}$	Количество результатов	$t_{(n-1)}/\sqrt{n}$	Количество результатов	$t_{(n-1)}/\sqrt{n}$
6	1,049	19	0,4820	33	0,3546
7	0,9248	20	0,4680	35	0,3435
8	0,8360	21	0,4552	37	0,3334
9	0,7687	22	0,4434	39	0,3242
10	0,7154	23	0,4324	41	0,3156
11	0,6718	24	0,4223	43	0,3078
12	0,6354	25	0,4128	45	0,3004
13	0,6043	26	0,4039	47	0,2936
14	0,5774	27	0,3956	49	0,2872
15	0,5578	28	0,3878	51	0,2813
16	0,5328	29	0,3804	56	0,2678
17	0,5142	30	0,3734	61	0,2561
18	0,4973	31	0,3668		

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Таблица 5

Номера членов упорядоченного ряда для определения границ доверительного интервала для медианы при симметричном законе распределения и доверительной вероятности $P=0,95$

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

Примечание. Для $n>50$ значения r и s определяют по формулам:

$$r=\frac{n(n+1)}{4}-1,96\sqrt{\frac{1}{24}n(n+1)(2n+1)}\ ; \qquad (22)$$

$$s=\frac{n(n+1)}{2}-r+1. \qquad (23)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица 6

Номера членов упорядоченного ряда для определения границ доверительного интервала для медианы при доверительной вероятности $P=0,95$

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

Примечание. При $n>50$ значения r и s вычисляют по формулам:

$$r=\left[\frac{n-1,96\sqrt{n-1}}{2}\right]+1; \qquad (24)$$

$$s=n-r+1, \qquad (25)$$

где квадратные скобки означают целую часть числа.

Конец

ИНФОРМАЦИОННОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРИМЕРЫ УСТАНОВЛЕНИЯ ВИДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА И РАСЧЕТОВ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК *СО*

1. **Примеры проверки нормальности распределения с помощью W-критерия**

Пример 1. Проверяем на нормальность упорядоченный ряд результатов: 0,933; 0,948; 0,954; 0,957; 0,968; 0,974; 0,979; 0,987; 0,992; 1,001; 1,012; 1,021; 1,031; 1,038; 1,039; 1,043; 1,058; 1,074; 1,075.

Вычисляем

$$x_{\Sigma}=0{,}933+0{,}948+\ldots+1{,}075=19{,}084$$

и сумму квадратов

$$0{,}933^2+0{,}943^2+\ldots+1{,}075^2=19{,}20236.$$

Вычисляем величину

$$S^2=19{,}20236-\frac{19{,}084^2}{19}=0{,}03399$$

и

$$K=\frac{19-1}{2}=9.$$

Определяем статистику

$$b=0{,}4808\ (1{,}075-0{,}933)+0{,}3232(1{,}074-0{,}948)+\ldots+$$
$$+0{,}0303(1{,}001-0{,}937)=0{,}18066$$

и отношение

$$W=\frac{0{,}18066^2}{0{,}03399}=0{,}9602.$$

Находим значение W_{19} из табл. 2

$$W_{19}=0{,}917.$$

Следовательно, $W_{19}<W$ и гипотеза о нормальности распределения ряда результатов принимается.

Пример 2. Проверяем на нормальность упорядоченный ряд из 21 результата:
0,90; 0,91; 0,92; 0,93; 0,93; 0,95; 0,96; 0,98; 0,99; 1,00; 1,01; 1,04; 1,12; 1,14; 1,15; 1,16; 1,19; 1,21; 1,22; 1,22; 1,25.

Вычисляем сумму

$$x_{\Sigma}=0{,}90+0{,}91+\ldots+1{,}25=22{,}18$$

и сумму квадратов

$$0{,}90^2+0{,}91^2+\ldots+1{,}25^2=23{,}7222.$$

Вычисляем

$$S^2=23{,}7222-\frac{22{,}18^2}{21}=0{,}2959$$

и

$$K=\frac{21-1}{2}=10.$$

Определяем статистику

$$b=0,4643(1,25-0,90)+0,3185(1,22-0,91)+\ldots+$$
$$+0,0263(1,04-1,00)=0,51397$$

и отношение

$$W=\frac{0,51397^2}{0,2959}=0,8927.$$

Находим из табл. 2 значение

$$W_{21}=0,923$$

Так как $W<W_{21}$, то гипотеза о нормальности распределения результатов отвергается.

2. Примеры проверки симметричности распределения по критерию симметрии Вилкоксона

Пример 1. Проверяем гипотезу о симметричности упорядоченного по возрастанию ряда ($n=12$) независимых результатов:
0,401; 0,414; 0,416; 0,482; 0,498; 0,511; 0,534; 0,535; 0,564; 0,637; 0,712; 0,782.

Медиана

$$x_n=\frac{\bar{x}_{(6)}+\bar{x}_{(7)}}{2}=\frac{0,511+0,534}{2}0,5225.$$

Из каждого члена ряда вычитаем медиану x_M и образуем ряд разностей $\varphi_{(i)}$:
—0,1215; —0,1085; —0,1065; —0,0405; —0,0245; —0,0115;
0,0115; 0,0125; 0,0415; 0,1145; 0,1895; 0,2595.

Упорядочиваем величины $\varphi_{(i)}$ по абсолютным значениям ($m=12$):
0,0115; 0,0115; 0,0125; 0,0245; 0,0405; 0,0415; 0,1065; 0,1085; 0,1145; 0,1215; 0,1895; 0,2595.

Присваиваем величинам $\varphi_{(i)}$ ранги; у каждого ранга ставим знак (положительный или отрицательный), соответствующий знаку разности:
—1,5; 1,5; 3; —4; —5; 6; —7; —8; —9; —10; 11; 12.

Подсчитываем суммы рангов R^+, R^- и R:

$$R^+=42,5;\quad R^-=-35,5;$$

$$R=\min(R^+,|R^-|)=35,5.$$

Для $m=12$ из табл. 3 получаем $R_{кр}=21$.

Так как $R>R_{кр}$ гипотеза о симметричности исследуемого ряда не отвергается.

Пример 2. Проверяем гипотезу о симметричности упорядоченного по возрастанию ряда ($n=21$) независимых результатов:
0,90; 0,91; 0,92; 0,93; 0,93; 0,95; 0,96; 0,98; 0,99; 1,00; 1,01; 1,04; 1,12; 1,14; 1,15; 1,16; 1,19; 1,21; 1,22; 1,22; 1,25.

Медиана $x_M=x_{(11)}=1,01$.

Из каждого члена ряда вычитаем медиану x_M и образуем ряд разностей:
—0,11; —0,10; —0,09; 2—0,08; —0,08; 2—0,06; —0,05; —0,03; —0,0; —0,01; 0,0; 0,03; 0,11; 0,13; 0,14; 0,15; 0,18; 0,20; 0,21; 0,21; 0,24.

Упорядочиваем величины $\varphi_{(i)}$ по абсолютным значениям ($m=20$):
0,01; 0,02; 0,03; 0,03; 0,05; 0,06; 0,08; 0,08; 0,09; 0,10; 0,11; 0,11; 0,12; 0,14; 0,15; 0,18; 0,20; 0,21; 0,21; 0,24.

Присваиваем величинам $\varphi_{(i)}$ ранги; у каждого ранга ставим знак (положительный или отрицательный), соответствующий знаку разности $\varphi_{(i)}$:

—1; —2; —3,5; —3,5; —5; —6; 2—7,5; 7,5; —9; —10; 11; —12; 13; 14; 15; 17; 18,5; 18,5; 20.

Подсчитываем суммы рангов R^+, R^- и R:

$$R^+=146,5; \quad R^-=-63,5;$$

$$R=\min(R^+, |R^-|)=63,5.$$

Для $m=20$ из табл. 3 получаем $R_{кр}=69$.

Так как $R<R_{кр}$ гипотеза о симметричности исследуемого ряда отвергается.

3. Примеры определения метрологических характеристик СО при нормальном законе распределения результатов

Обработка данных межлабораторной аттестации проводится в соответствии с требованиями п. 3.2.

В качестве значения аттестованной характеристики $\hat{A}$ принимаем среднее арифметическое ряда $\bar{x}_{(i)}$:

0,933; 0,948; 0,954; 0,957; 0,968; 0,974; 0,979; 0,987; 0,992; 1,001; 1,012; 1,021; 1,031; 1,038; 1,039; 1,043; 1,058; 1,074; 1,075 ($n=19$):

$$\hat{A}=\frac{1}{19}\sum_{i=1}^{19}\bar{x}_{(i)}=1,0044$$

Вычисляем оценку дисперсии

$$S^2=\frac{1}{18}\sum_{i=1}^{19}(\bar{x}_{(i)}-\hat{A})^2=0,0019.$$

Характеристику погрешности аттестации СО (Δ_A) вычисляем по формуле

$$\Delta_A=\frac{t_{(18)}\cdot S}{\sqrt{19}}\cdot=0,482\cdot 0,044=0,021.$$

4. Примеры определения метрологических характеристик СО при симметричном законе распределения результатов

Обработка данных межлабораторной аттестации проводится в соответствии с требованиями п. 3.3.

Упорядоченный ряд результатов имеет вид:

0,401; 0,414; 0,416; 0,482; 0,498; 0,511; 0,535; 0,564; 0,637; 0,712; 0,782 ($n=12$).

Вычисляем 78 полусумм и упорядочиваем их по возрастанию:

0,401; 0,4075; 0,4085; 0,414; 0,415; 0,416; 0,4115; 0,448; 0,448; 0,449; 0,456; 0,456; 0,457; 0,4625; 0,4635; 0,4675; 0,468; 0,474; 0,4745; 0,475; 0,4755; 0,482; 0,4825; 0,489; 0,49; 0,49; 0,4965; 0,498; 0,5045; 0,508; 0,5085; 0,511; 0,516; 0,5165; 0,519; 0,5225; 0,523; 0,523; 0,5255; 0,5265; 0,513; 0,534; 0,5345; 0,535; 0,5375; 0,549; 0,5495; 0,5565; 0,5595; 0,563; 0,564; 0,564; 0,5675; 0,574; 0,5855; 0,586; 0,5915; 0,597; 0,598; 0,599; 0,605; 0,605; 0,6115; 0,623; 0,6235; 0,632; 0,637; 0,638; 0.64; 0,6425; 0,658; 0,6595; 0,673; 0,6745; 0,7095; 0,712; 0,747; 0,782.

В качестве значения аттестованной характеристики принимаем медиану этого ряда

$$\widehat{A}=\frac{Z_{(39)}+Z_{(40)}}{2}=\frac{0,5255+0,5265}{2}=0,526.$$

В качестве характеристики погрешности аттестации СО Δ_A принимаем полуширину доверительного интервала для медианы ряда полусумм

$$\Delta_A=\frac{Z_{(65)}-Z_{(14)}}{2}=\frac{0,6235-0,4625}{2}=0,080.$$

5. Пример определения метрологических характеристик СО при несимметричном законе распределения результатов

Обработка данных межлабораторной аттестации проводится в соответствии с требованиями п. 3.4.

В качестве значения $\widehat{A}$ аттестованной характеристики принимаем медиану ряда:

0,90; 0,91; 0,92; 0,93; 0,93; 0,95; 0,96; 0,98; 0,99; 1,00; 1,01; 1,04; 1,12; 1,14; 1,15; 1,16; 1,19; 1,21; 1,22; 1,22; 1,25 ($n=21$):

$$\widehat{A}=\overline{x}_{(11)}=1,01.$$

В качестве характеристики погрешности аттестации СО Δ_A принимаем полуширину доверительного интервала для медианы

$$\Delta_A=\frac{\overline{x}_{(16)}-\overline{x}_{(6)}}{2}=\frac{1,16-0,95}{2}=0,11.$$

ИНФОРМАЦИОННОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕЖЛАБОРАТОРНОЙ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА

1. Погрешность СО можно определить по аналогии с погрешностью меры как разность между установленным при аттестации ($\widehat{A}$) и истинным (A_n) значениями аттестуемой характеристики

$$\Delta=\widehat{A}-A_n, \qquad (26)$$

где A_n — истинное значение аттестуемой характеристики для той части материала СО (экземпляра или пробы), которая используется для его воспроизведения.

Очевидно, что величина Δ может изменяться, во-первых, от пробы к пробе вследствие неоднородности материала СО, и, во-вторых, с течением времени

из-за его нестабильности. Для учета этих факторов разделим погрешность СО на составляющие:

$$\Delta=(\widehat{A}-A_0)+(A-A_n)+(A_0-A), \qquad (27)$$

где A_0, A — соответственно истинные значения аттестуемой характеристики для всего материала СО в моменты его аттестации и использования данной пробы СО.

Введем обозначения:

$$\Delta_a=\widehat{A}-A_0; \qquad (28)$$

$$\delta=A-A_n; \qquad (29)$$

$$\gamma=A_0-A. \qquad (30)$$

Три составляющих погрешности СО (27) являются независимыми, поскольку вызваны разными причинами: Δ_a — погрешность средств и методов аттестации, поскольку при аттестации значение аттестуемой характеристики оценивается для всего материала; δ — погрешность неоднородности, γ — погрешность нестабильности.

Составляющие погрешности СО Δ_a и γ являются систематическими, поскольку они по определению одинаковы для всех проб СО, Δ_a — постоянна, а γ изменяется закономерно. Величина δ является случайной составляющей погрешности СО, поскольку случайным образом изменяется от пробы к пробе либо от экземпляра к экземпляру. В отдельных случаях составляющая погрешности δ может изменяться со временем, например, вследствие расслоения материала. Для устранения этого фактора следует применять специальные методы расфасовки, хранения и отбора проб СО для воспроизведения значения аттестуемой характеристики. Следует отметить, что характеристика однородности (среднее квадратическое отклонение величины δ) существенно зависит от массы проб СО, используемых для воспроизведения значения аттестуемой характеристики, монотонно уменьшаясь с ростом массы проб. Поэтому характеристика погрешности СО (26), в общем случае устанавливается только при использовании проб, массы которых не меньше минимально допустимой.

Способ хранения СО должен быть таким, чтобы величина γ (30) оставалась незначимой по сравнению Δ_a (28) в течение всего срока действия СО.

2. Необходимость проведения межлабораторного эксперимента вызвана тем, что погрешность измерения химического состава веществ и материалов зависит от множества различных факторов, выявить которые и устранить их влияние в отдельной лаборатории зачастую невозможно. При выполнении межлабораторных исследований происходит естественная рандомизация уровней факторов, влияющих на погрешность результатов измерения. Результаты $\bar{x}_l$ определения аттестуемого компонента, полученные при межлабораторном эксперименте, можно представить в виде

$$\bar{x}_l=A+\varepsilon_p+\delta_l, \qquad (31)$$

где $l=1-n$; A — содержание аттестуемого компонента во всем материале СО; ε_l — погрешность l-го результата; δ_l — отличие содержания аттестуемого компонента в l-й пробе и во всем материале, возникающее вследствие неоднородности.

Величины ε_l и δ_l являются случайными, причем параметр положения распределения δ_l, очевидно, равен нулю. В дальнейшем будем полагать, что величины δ_l с вероятностью P содержатся внутри интервала полушириной Δ_n. Оценка содержания A по выборке $\bar{x}_l(l=1\div n)$ возможна лишь в предположении равенства нулю параметра положения случайных величин ε_l, распределение которых практически без ограничения общности можно считать непрерывным.

3. Погрешность в определении A (см. формулу 31) уменьшается пропорционально $\sqrt{n}$. Однако поскольку значение аттестованной характеристики СО $\hat{A}$, полученное в межлабораторном эксперименте, приписывается каждому экземпляру СО или даже любой его части заданной массы (объема), характеристика погрешности СО Δ_D не может стать меньше δ_l. Как правило, величина δ настолько мала, что основной вклад в погрешность СО вносят величины ε_l (см. формулу 31). В тех случаях, когда это не выполняется, погрешность неоднородности δ следует полностью включить в погрешность СО (см. п. 3.6).

4. В настоящем стандарте СЭВ для обработки результатов межлабораторного эксперимента используют методы оценки параметров расположения, свободные от вида исходного распределения и устойчивые к наличию в выборке «грубых» промахов.

Все эмпирические распределения погрешностей ε_l можно разделить на нормальные, симметричные и непрерывные.

Очевидно, что каждый последний класс включает предыдущий. Поэтому для уменьшения риска ошибочного отнесения распределения к более узкому классу следует принимать уровень значимости критериев проверки нормальности и симметричности не менее 10%.

Если исходное распределение может быть отнесено к нормальному, в качестве значения аттестованной характеристики принимают среднее арифметическое результатов измерений (см. выражение 2). Для распределений, относящихся ко второму классу, параметр расположения является одновременно центром распределения, медианой и математическим ожиданием. В этом случае устойчивой и эффективной оценкой параметра расположения может служить оценка Ходжеса-Лемана — выборочная медиана ряда полусумм вида

$$y_l = \frac{\bar{x}_{l_1} + \bar{x}_{l_2}}{2}, \quad (l_1 \geqslant l_2). \tag{32}$$

Если эмпирическое распределение подчиняется нормальному закону, то эффективность оценки Ходжеса-Лемана составляет 0,96 в сравнении с оценкой по выборочному среднему, т. е. практически не уступает ей. В тех случаях, когда распределение симметрично и отличается от нормального или засорено «грубыми» промахами, эффективность оценки Ходжеса-Лемана выше, чем у оценок по выборочному среднему 0,96. Симметричность распределения может быть установлена с помощью критерия Вилкоксона для разностей пар.

В случае несимметричного распределения параметры расположения (математическое ожидание, медиана, мода) не совпадают друг с другом. Выбор конкретного параметра расположения для оценивания значения аттестованной характеристики СО зависит от принятой модели погрешности. Если предполагать в модели равенство нулю математического ожидания погрешности, то в качестве оценки значения аттестованной характеристики следует выбирать выборочное среднее. Модель, в которой половина результатов завышает, а половина занижает истинное содержание, приводит к выборочной медиане в качестве оценки значения аттестованной характеристики. С физической точки зрения обе модели равноправны. Поэтому при выборе модели, если нет других критериев, следует руководствоваться свойством устойчивости оценок параметров расположения. При отличных от нормального закона распределения выборочная медиана значительно устойчивей среднего, т. е. лучше воспроизводится при повторных экспериментах. Поэтому при несимметричном распределении независимых результатов в качестве оценки параметра расположения предлагается выборочная медиана Med ряда $\bar{x}_l$ (см. выражение 9), являющаяся центром распределения в вероятностном смысле, как 50%-ная квантиль. В качестве оценки параметра расположения медиана имеет следующие преимущества:

1) минимизирует сумму модулей отклонений

$$\sum_l | \bar{x}_l - \mathrm{Med} | \to \min, \tag{33}$$

и поэтому в отличие от выборочного среднего $\bar{x}_l$, которое минимизирует сумму

$$\sum_l (\bar{x}_l - \bar{\bar{x}})^2 \to \min, \qquad (34)$$

менее чувствительна к «грубым» промахам;

2) для несимметричных распределений случайной величины всякое ее монотонное преобразование инвариантно по отношению к медиане в отличие от математического ожидания;

3) в отличие от выборочного среднего для медианы можно построить доверительный интервал, не зависящий от вида распределения.

5. Доверительные границы $y(r)$ и $y(s)$ для оценки Ходжеса-Лемана медианы Y ряда выражения (7) определяются с помощью рангового критерия знаков Вилкоксона по формуле для вероятности P

$$P(y_{(r)} < Y < y_{(s)}) = 1 - P(r-1 \geqslant 2M[T] - T) - P(s \leqslant 2M[T] - T), \qquad (35)$$

где статистика T распределена приближенно нормально с математическим ожиданием $M[T]$ и дисперсией $D[T]$ соответственно равными

$$M[T] = \frac{1}{4} n(n+1); \qquad (36)$$

$$D[T] = \frac{1}{24} n(n+1)(2n+1). \qquad (37)$$

Номера r и s приведены в таблице критических значений критерия Вилкоксона для разностей пар.

6. Доверительный интервал для медианы может быть выражен через пары порядковых статистик $x_{(r)}$ и $x_{(s)}$, номера r и s которых можно определить с помощью таблицы для границ критерия знаков по формулам:

$$r = \text{ЛГ}, \qquad (38)$$

$$s = 1 + \text{ПГ}, \qquad (39)$$

где ЛГ и ПГ — соответственно левая и правая граница критерия знаков.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Автор — делегации СССР и ГДР в Постоянной Комиссии по сотрудничеству в области стандартизации.
2. Тема — 01. 744.04.83.
3. Стандарт СЭВ утвержден на 55-м заседании ПКС.
4. Сроки начала применения стандарта СЭВ:

Страны — члены СЭВ	Сроки начала применения стандарта СЭВ	
	в договорно-правовых отношениях по экономическому и научно-техническому сотрудничеству	в народном хозяйстве
НРБ	Июль 1985 г.	Январь 1986 г.
ВНР	Январь 1986 г.	Январь 1986 г.
СРВ		
ГДР	Январь 1986 г.	Январь 1986 г.
Республика Куба		
МНР		
ПНР	Январь 1985 г.	Январь 1986 г.
СРР		
СССР	Июль 1985 г.	Январь 1986 г.
ЧССР		

5. Срок проверки — 1989 г.

Сдано в наб. 06.12.84 Подп. в печ. 15.02.85 1,5 усл. п. л. 1,5 усл. кр.-отт. 1,41 уч.-изд. л.
Тир. 850 Цена 5 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1142

gost.e-ecolog.ru