Государственная система обеспечения
единства измерений

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методы оценки

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ.

МИ 2336-2002

Дата введения

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая рекомендация распространяется на методики количественного химического анализа (далее – методики анализа), разрабатываемые и пересматриваемые в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96[1)], и устанавливает:

- точность, правильность, прецизионность (повторяемость и воспроизводимость) анализа - качественные характеристики методик анализа;
- показатели точности, правильности, прецизионности: повторяемости и воспроизводимости методик анализа - количественные характеристики методик анализа;
- методы оценки показателей точности, правильности, прецизионности методик анализа.

Установленные в соответствии с настоящей рекомендацией показатели точности, правильности, прецизионности методик анализа используют:

- при оформлении свидетельств об аттестации методик анализа;
- при оформлении соответствующих разделов документов, содержащих методики анализа;
- при оформлении протоколов испытаний (контроля) продукции, анализа объектов;
- при контроле качества результатов анализа.

Рекомендация не распространяется на методики количественного химического анализа неоднородных и не подлежащих гомогенизации проб объектов.

Настоящая рекомендация разработана с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-1 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-5.

Условные обозначения и сокращения, используемые в рекомендации, приведены в приложении Е.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей рекомендации 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

[1)] ГОСТ Р 8 563-96 с изменениями №2, принятыми Постановлением Госстандарта России от 12 08 2002 № 297-ст, в связи с введением в Российской Федерации стандартов ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 – ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 под общим заголовком «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»

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 5725-3-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности 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 5725-5-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.
ГОСТ 8.315-97	ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
ГОСТ Р 8.563-96	ГСИ. Методики выполнения измерений.
ГОСТ 1.12-99	ГСИ. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
ГОСТ 12.1.016-79	Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ
РМГ 29-99	ГСИ. Метрология. Основные термины и определения
МИ 1317-86	ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров
МИ 2334-2002	ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
МИ 2552-99	ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений»

3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей рекомендации применяют следующие термины с соответствующими им определениями с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-5, РМГ 29, МИ 1317, МИ 2552, [1], [2]:

3.1 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.

3.2 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).

3.3 Результат единичного анализа (определения): значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа.

Примечание – термин «результат единичного анализа» соответствует термину «результат измерений» по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

3.4 Результат анализа[1]: среднее арифметическое результатов единичных анализов.

Примечание к пп. 3.3 и 3.4 – В документе на методику анализа регламентируют, сколько (один или несколько) результатов единичных анализов (параллельных определений) выполняют, способы их усреднения и представления в качестве результата анализа. В самом простом случае (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений) результат единичного анализа является собственно результатом анализа.

3.5 Точность анализа: степень близости результата анализа[2] (результата единичного анализа[3]) к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.6 Правильность анализа: степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичных анализов, к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.7 Прецизионность анализа: степень близости друг к другу результатов независимых единичных анализов (результатов анализа), полученных в конкретных регламентированных условиях (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.8 Повторяемость анализа: прецизионность анализа в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.9 Условия повторяемости: условия, при которых результаты единичных анализов получают по одной и той же методике на одних и тех пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений) (ГОСТ Р ИСО 5725-1)

3.10 Воспроизводимость анализа: прецизионность анализа в условиях воспроизводимости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.11 Условия воспроизводимости: условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, реактивы, экземпляры средств измерений, разные лаборатории) (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.12 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).

---

[1] Результат анализа по сути представляет собой среднее «n» результатов измерений «y» (по ГОСТ Р ИСО 5725), полученных в условиях повторяемости при фиксированных значениях «n»

[2] в случае, если методикой предусмотрено проведение параллельных определений

[3] в случае, если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений

3.13 Показатели точности, правильности, прецизионности методики анализа: приписанные характеристики погрешности анализа (методики анализа) и ее составляющих.

3.14 Приписанные характеристики погрешности анализа и ее составляющих, приписанные характеристики погрешности и ее составляющих: установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа), полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализа.

Примечания

1 Приписанные характеристики погрешности характеризуют гарантируемую точность анализа.

2 Эквивалентом приписанной характеристики погрешности по МИ 1317 является неопределенность. Согласно [1] 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 [1], [2], МИ 2552.

3.15 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.

3.16 Систематическая погрешность методики анализа: разность между математическим ожиданием результатов единичных анализов, полученных во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.17 Случайная погрешность результата анализа (результата единичного анализа): составляющая погрешности результата анализа (результата единичного анализа), изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторным измерениях одной и той же величины по аттестованной методике.

3.18 Предел повторяемости: допускаемое для принятой вероятности Р абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим результатами из n единичных анализов, полученных в условиях повторяемости (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1)[1)].

3.19 Предел воспроизводимости: допускаемое для принятой вероятности Р абсолютное расхождение между двумя результатами анализов (единичных анализов), полученных в условиях воспроизводимости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.20 Лабораторная составляющая систематической погрешности: разность между математическим ожиданием результатов единичных анализов,

---

[1)] В ГОСТ Р ИСО 5725 термин «предел повторяемости» приведен для n=2. Учитывая специфику количественного химического анализа, авторы сочли целесообразным привести этот термин для произвольного числа n.

полученных в отдельной лаборатории при реализации методики анализа, и математическим ожиданием результатов единичных анализов, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

Примечание - модель погрешности, приведенная в настоящей рекомендации, предусматривает получение результатов единичных анализов в отдельной лаборатории в условиях повторяемости.

3.21 Систематическая погрешность лаборатории при реализации методики анализа: разность между математическим ожиданием результатов единичных анализов, полученных в отдельной лаборатории, и истинным (или в его отсутствии принятым опорным) значением измеряемой характеристики (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.22 Принятое опорное значение: значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

Примечание – В методах оценки показателей точности, правильности, прецизионности методик анализа, рассмотренных в настоящей рекомендации, в качестве опорного значения могут быть приняты:

a) теоретическое или научно установленное значение;

b) аттестованное значение стандартного образца;

c) аттестованное значение аттестованной смеси;

d) математическое ожидание измеряемой характеристики, то есть среднее значение заданной совокупности результатов анализа – лишь в том случае, когда a), b) и c) недоступны.

3.23 Нормы характеристик погрешности анализа, нормы погрешности: значения характеристики погрешности результатов анализа, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых.

Примечание – Нормы погрешности характеризуют требуемую точность анализа.

4. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 В соответствии с ГОСТ Р 8.563 одним из этапов разработки методики анализа является установление приписанных характеристик погрешности.

4.2 Формы представления приписанных характеристик погрешности и ее составляющих (показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа), а также их связь с качественными характеристиками методики анализа приведены в таблице 1.

4.3 Значения приписанных характеристик погрешности устанавливают для всего диапазона действия методики анализа.

4.4 Способы выражения приписанных характеристик погрешности должны соответствовать заданным в исходных данных на разработку (пересмотр) конкретной методики анализа.

4.5 Значения приписанных характеристик погрешности, рассчитанные в соответствии с настоящей рекомендацией, не должны превышать норм погрешности (при их наличии).

Примечание – Нормы погрешности выражают в соответствии с МИ 1317

4.6 Приписанные характеристики погрешности указывают в единицах измеряемой величины (абсолютные) или в процентах (относительные) отно-

сительно результатов анализа. Допускается представлять приписанные характеристики погрешности в виде формул, таблиц, графиков.

Т а б л и ц а 1 - Номенклатура качественных и количественных характеристик методики анализа

Качественные характеристики методики анализа	Показатели точности, правильности, прецизионности (количественные характеристики) методики анализа	Формы представления показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа (приписанных характеристик погрешности и ее составляющих)
Точность анализа	Показатель точности методики анализа – приписанная характеристика погрешности	1) границы ($\Delta_н$, $\Delta_в$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа (результатов единичных анализов) находится с принятой вероятностью P – интервальная оценка, или $\pm\Delta$, P, при $\Delta=\lvert\Delta_н\rvert=\Delta_в= Z\sigma(\Delta)$, где Z – квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P 2) среднее квадратическое отклонение - $\sigma(\Delta)$ погрешности результатов анализа (результатов единичных анализов) - точечная оценка
Правильность анализа	Показатель правильности методики анализа – приписанная характеристика систематической погрешности методики анализа	1) θ, $\sigma(\Delta_{с.м})$, где θ - математическое ожидание систематической погрешности; $\sigma(\Delta_{с.м})$ - среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа - точечная оценка. Примечание - θ может быть введена в результат единичного анализа в качестве поправки 2) границы ($\Delta_{с.м.н}$, $\Delta_{с.м.в}$), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P – интервальная оценка, или $\pm\Delta_{с.м}$, P, где $\Delta_{с.м.в}=\lvert\Delta_{с.м.н}\rvert=\Delta_{с.м} = Z\sigma(\Delta_{с.м})$
Повторяемость анализа	Показатель повторяемости методики анализа – приписанная характеристика случайной погрешности (применительно к результату единичного анализа, полученному в условиях повторяемости)	1) среднее квадратическое отклонение результатов единичных анализов, полученных в условиях повторяемости - $\sigma_r\begin{pmatrix} o \\ \Delta \end{pmatrix}$ 2) предел повторяемости – r_n *) для n результатов параллельных определений, регламентируемых методикой анализа *) В отечественных документах принято обозначение d.
Воспроизводимость анализа	Показатель воспроизводимости методики анализа - приписанная характеристика случайной погрешности [применительно к результату анализа (результату единичного анализа), полученному в условиях воспроизводимости]	1) среднее квадратическое отклонение результатов анализа (результатов единичных анализов), полученных в условиях воспроизводимости - $\sigma_R\begin{pmatrix} o \\ \Delta \end{pmatrix}$ 2) предел воспроизводимости – R *) для 2 результатов анализа *) В отечественных документах принято обозначение D.

4.7 Приписанные характеристики погрешности выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр. В этом случае число получают округлением в большую сторону, если цифра последующего (неуказываемого младшего) разряда равна или больше пяти, или в меньшую сторону, если эта цифра меньше пяти [3].

4.8 В общем случае методики анализа включают в себя стадии подготовки пробы к анализу, прямые измерения аналитических сигналов (промежу-

точных измерений) и их обработки, вычисления результата анализа, функционально связанного с результатами прямых измерений. Каждая из этих операций отягощена своими погрешностями. На формирование погрешности (неопределенности) результата анализа (единичного анализа) могут оказывать влияние многие факторы, в том числе:

- случайные различия между составами отобранных проб;
- матричные эффекты и взаимные влияния;
- неполнота извлечения, концентрирования;
- возможные изменения состава пробы, вследствие ее хранения;
- погрешности используемых средств измерений, в том числе стандартных образцов (СО) или аттестованных смесей (АС), оборудования, а также чистота используемых реактивов;
- неадекватность математической модели, положенной в основу метода измерений;
- неадекватность образцов для градуировки анализируемым пробам;
- неопределенность значения поправки на холостую пробу;
- действия оператора;
- вариации параметров окружающей среды при проведении измерений (температура, влажность, загрязнение воздуха и т.д.);
- случайные эффекты и т.п.

4.9 Оценку значений приписанной характеристики погрешности – показателя точности методики анализа – проводят по установленным значениям характеристик её случайной и систематической составляющих во всём диапазоне измерений содержаний определяемого компонента, для всех диапазонов сопутствующих компонентов (далее – влияющие факторы пробы), а также условий выполнения измерений, указываемых в документе на методику анализа.

4.10 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) может быть проведена на рабочих пробах контролируемого вещества (материала) либо с применением СО по ГОСТ 8.315 или АС по МИ 2334.

Примечание - Рабочие пробы должны быть однородны и стабильны по составу на все время проведения эксперимента.

4.11 Оценка показателя правильности методики анализа может быть проведена одним из следующих способов:

- с применением набора образцов для оценивания в виде СО или АС в условиях получения экспериментальных данных в нескольких лабораториях;
- с применением однофакторных планов эксперимента;
- с применением аттестованной методики с известными (оцененными) характеристиками погрешности (методики сравнения);
- с применением метода добавок;
- с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления;
- с применением набора образцов для оценивания в виде однородных и стабильных по составу рабочих проб;

- с применением расчетного способа (путем суммирования численных значений составляющих систематической погрешности).

4.12 При применении методик анализа с установленными показателями точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости в конкретной лаборатории оценивают и контролируют внутрилабораторную прецизионность анализа и систематическую погрешность лаборатории. Нормативы внутрилабораторного контроля устанавливают с учетом приписанной характеристики погрешности (ее составляющих), нормативы внешнего контроля – на ее основе.

Примечание – Оценки внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории могут быть проведены с использованием алгоритмов, изложенных в настоящей рекомендации при их реализации (алгоритмов) в конкретной лаборатории, а также на основе положений ГОСТ Р ИСО 5725-1 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-5.

5 ИСХОДНАЯ МОДЕЛЬ

5.1 В соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-1 и разделом 4 ГОСТ Р ИСО 5725-4 при оценке показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости методики анализа каждый результат единичного анализа (X) и приписанная характеристика его погрешности (Δ) могут быть представлены в виде

$$X = C + \Delta_{c,м} + \Delta_{L,c} + \overset{o}{\Delta}_r \quad \ldots \quad (1),$$

$$\Delta = \Delta_{c,м} + \Delta_{L,c} + \overset{o}{\Delta}_r \quad \ldots \quad (2),$$

где C – истинное [или в его отсутствии принятое опорное (по п. 3.22, позиции a), b), c)] значение;

$\Delta_{c,м}$ – систематическая погрешность методики анализа;

$\Delta_{L,c}$ – лабораторная составляющая систематической погрешности, формирующая межлабораторную вариацию;

$\overset{o}{\Delta}_r$ – случайная погрешность результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости.

Примечание - Описание составляющих погрешности каждого результата единичного анализа, приведено в приложении А.

5.2 В соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-1 в случае, когда в качестве опорного значения принято математическое ожидание измеряемой характеристики, то есть среднее значение заданной совокупности результатов анализа [п. 3.22, позиция d)], каждый результат единичного анализа (X) и приписанная характеристика его погрешности (Δ) могут быть представлены в виде

$$X = \overline{\overline{X}} + \Delta_{L,c} + \overset{o}{\Delta}_r \quad \ldots \quad (3),$$

$$\Delta = \Delta_{L,c} + \overset{o}{\Delta}_r \quad \ldots \quad (4),$$

где $\overline{\overline{X}}$ – общее среднее (оценка математического ожидания) результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости;

$\Delta_{L,c}$ – лабораторная составляющая систематической погрешности;

$\overset{o}{\Delta}_r$ – случайная погрешность результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости.

5.3 Для каждого из результатов единичного анализа – X (результатов анализа - $\bar{X}$), полученного по методике с установленными показателями качества, допустима следующая форма представления:

$$X \pm \Delta, \quad P \quad (\bar{X} \pm \Delta_{\bar{X}}, \quad P).$$

Примечание – Величину Δ ($\Delta_{\bar{X}}$) принимают в качестве приписанной характеристики погрешности методики анализа и приводят в документе, регламентирующем методику анализа, в свидетельстве об аттестации методики анализа, а также используют при оценке лабораторий на качество проведения испытаний (ГОСТ 1.12).

В протоколах испытаний, оформляемых при реализации методики анализа с установленными показателями точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости в конкретной лаборатории, более предпочтительной является следующая форма представления результата единичного анализа (результата анализа):

$$X \pm \Delta', \quad P \quad (\bar{X} \pm \Delta'_{\bar{X}}, \quad P),$$

где Δ' ($\Delta'_{\bar{X}}$) – характеристика погрешности любого из совокупности результатов единичного анализа (результатов анализа), полученного в данной лаборатории при реализации методики анализа (рассчитанная с учетом внутрилабораторной прецизионности и обеспечиваемая процедурами внутрилабораторного контроля).

6 МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ НАБОРА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОЦЕНИВАНИЯ В ВИДЕ СО ИЛИ АС В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В НЕСКОЛЬКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

6.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ И ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ ЭКСПЕРИМЕНТА

6.1.1 Распределение случайной погрешности результата анализа (единичного анализа) принимают нормальным[1)].

6.1.2 Распределение неисключенной систематической погрешности методики анализа принимают нормальным[2)].

6.1.3 Распределение погрешности аттестации образцов для оценивания принимают равномерным.

6.1.4 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа.

6.1.5 Образцы для оценивания (ОО) выбирают таким образом, чтобы содержание определяемого компонента в ОО позволило охватить диапазон измерений, предусмотренных методикой.

6.1.6 Общий состав ОО соответствует области применения методики.

6.1.7 ОО стабильны во время проведения эксперимента. В противном случае нестабильность ОО учитывается при расчете показателя прецизионности. Общие требования к стабильности ОО приведены в ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2.

6.1.8 В общем случае число ОО не менее пяти.

Примечание - Если в процессе разработки методики установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов измерений, выполняемых по методике, от измеряемого содержания (например, небольшой диапазон измерений) или получена информация о линейной зависимости погрешности от измеряемого содержания, то допустимо использование одного или двух ОО соответственно.

6.1.9 ОО выбирают таким образом, чтобы погрешность, связанная с изменением содержания компонента в навесках этого ОО, была пренебрежимо мала по сравнению с показателем повторяемости методики анализа, в противном случае она будет одним из факторов, формирующих прецизионность анализа.

6.1.10 Планирование эксперимента отвечает условиям воспроизводимости. С этой целью ОО отсылают в L лабораторий, каждая из которых получает N результатов единичных анализов в условиях повторяемости. Выбор количества лабораторий и количества результатов единичных анализов каждого ОО осуществляют в соответствии с приложением В или ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4. При выборе количества

[1)] На практике достаточно, чтобы распределение случайной погрешности было симметричным и одномодальным.

[2)] На практике достаточно, чтобы распределение неисключенной систематической погрешности было симметричным и одномодальным.

лабораторий и результатов единичных анализов учитывают погрешность оценки среднего квадратического отклонения воспроизводимости.

Примечание – в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 под «лабораторией» понимают сочетание таких факторов, как «оператор», «оборудование» и «место измерений». Одна лаборатория в общепринятом значении этого слова представляет собой несколько «лабораторий» в том случае, если она может предусматривать наличие нескольких операторов, каждый из которых располагает своим рабочим местом с комплектом оборудования и условиями, в которых выполняют работу.

6.1.11 С учетом ГОСТ Р ИСО 5725-2 получение результатов единичных анализов организовывают с соблюдением следующих требований:

a) средства измерений, указанные в документе на методику анализа, поверены (калиброваны);

b) каждая группа из N[1)] результатов единичных анализов получена при соблюдении условий повторяемости, т.е. в пределах короткого интервала времени и одним и тем же оператором с использованием одной и той же мерной посуды, одних и тех же реактивов, средств измерений;

c) в каждой лаборатории единичные анализы выполняют в соответствии с процедурой, описанной в методике анализе, независимым образом, так, как если бы это были N единичных анализов различных проб;

d) группы из N результатов единичных анализов разных ОО в одной лаборатории могут быть получены в разные дни, но обязательно одним оператором. Если один оператор не может выполнить полностью анализы всех ОО, его заменяют другим оператором при анализе другого ОО, при этом N результатов единичного анализа одного ОО получает один оператор;

e) форма представления результатов единичных анализов каждого ОО соответствует приложению Г.

6.1.12 Лаборатории, участвующие в эксперименте по оценке показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа, выбирают случайным образом из числа лабораторий, применяющих данную методику. Если к эксперименту привлекают лабораторию, не применяющую данную методику, то этой лаборатории необходимо заранее освоить процедуру выполнения анализов в соответствии с методикой.

В каждой лаборатории должен быть назначен ответственный за организацию фактического выполнения эксперимента.

Примечание к пп. 6.1.11 и 6.1.12. – При организации проведения эксперимента по оценке показателей точности, правильности, прецизионности конкретной методики анализа подлежат учету требования, изложенные в приложении В.

6.1.13 Экспериментальные данные, полученные из лабораторий, представляют в виде таблицы 2.

[1)] Количество параллельных определений, получаемых в соответствии с прописью методики, обозначено n

Таблица 2 - Результаты единичных анализов образцов для оценивания

Номер ОО → (m=1,M)	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО), C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ_{0m}	Номер лаборатории, → (l=1, L)	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, → (i=1, N)				
				1	...	i	...	N
1	C_1	Δ_{01}	1	X_{111}	...	X_{11i}	...	X_{11N}
			.	.	...		...	
			.	.	...		...	
			.	.	...		...	
			L	X_{1L1}	...	X_{1Li}	...	X_{1LN}
.	.		.	.	...	.	...	.
m	C_m	Δ_{0m}	1	X_{m11}	...	X_{m1i}	...	X_{m1N}
			.	.	...		...	
			.	.	...		...	
			1	X_{ml1}	...	X_{mli}	...	X_{mlN}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{mL1}	...	X_{mLi}	...	X_{mLN}
.			.	.	...	.	...	.
M	C_M	Δ_{0M}	1	X_{M11}	...	X_{M1i}	...	X_{M1N}
			.	.	...		...	
			.	.	...		...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{ML1}	...	X_{MLi}	...	X_{MLN}

6.1.14 Если методику анализа разрабатывают с целью ее применения в одной лаборатории, экспериментальные данные получают в этой лаборатории, варьируя всеми факторами, формирующими промежуточную (внутрилабораторную) прецизионность (серии результатов единичных анализов получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.п.). Результаты единичных анализов внутри каждой серии получают в одинаковых условиях и практически одновременно. При этом количество серий результатов единичных анализов выбирают с учетом рекомендаций п. 6.1.10 для количества лабораторий при организации межлабораторного эксперимента. Время проведения эксперимента составляет период, охватывающий такие изменения, как градуировка средств измерений, смена реактивов одного типа, изменение условий окружающей среды и т.д.

6.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

6.2.1 Оценка показателя повторяемости методики анализа

6.2.1.1 Рассчитывают среднее арифметическое X_{ml} и выборочную дисперсию S^2_{ml} результатов единичных анализов содержаний компонента в m-ном ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений)

$$\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_{mli}}{N}, \quad S^2_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(X_{mli} - X_{ml}\right)^2}{N-1},$$

$$m=1,\ldots, M, \quad l=1,\ldots, L.$$

6.2.1.2 На основе полученных значений выборочных дисперсий S^2_{m1}, ...,S^2_{mL} в m-ном ОО проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий[1)], используя критерий Кохрена.

Величину $G_{m\,(\max)}$ рассчитывают по формуле

$$G_{m(\max)} = \frac{(S^2_{ml})_{\max}}{\sum_{l=1}^{L} S^2_{ml}},$$

и сравнивают её с $G_{табл}$ для числа степеней свободы $\nu = N - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f = L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P = 0{,}95$ (значения $G_{табл}$ приведены в таблице Б.1 приложения Б).

Если $G_{m(\max)} > G_{табл}$, то соответствующее $(S^2_{ml})_{\max}$ из дальнейших расчётов исключают и процедуру повторяют до следующего по величине S^2_{ml} и т.д. до тех пор, пока $G_{m(\max)}$ не станет меньше либо равно $G_{табл}$.

6.2.1.3 Неисключенные из расчётов S^2_{ml} считают однородными и по ним оценивают СКО, характеризующее повторяемость результатов единичных анализов (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО. Эти СКО рассчитывают по формуле

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} S^2_{ml}}{L}},$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений.

6.2.1.4 Показатель повторяемости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения[2)] – $\sigma_{r,m}\left(\overset{o}{\Delta}\right)$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО, устанавливают, принимая равным $S_{r,m}$.

$$\overset{o}{\sigma}_{r,m}(\Delta) = \sigma_{r,m} \approx S_{r,m} \ .$$

[1)] Дисперсии результатов единичных анализов, полученные в различных лабораториях, имеют различные значения. Предполагается, что для аттестованной методики анализа такие различия между лабораториями невелики и что допустимо установить одно общее (усредненное) значение дисперсии для всех лабораторий, применяющих данную методику.

[2)] Стандартного отклонения повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-1

6.2.1.5 Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости[1] – $r_{n,m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО, рассчитывают по формуле

$$r_{n,m} = Q(P,n)\sigma_{r,m},$$

где n – число параллельных определений, предусмотренных методикой для получения результата анализа,

$Q(P,n) = 2{,}77$ при $n=2$, $P = 0{,}95$;

$Q(P,n) = 3{,}31$ при $n=3$, $P = 0{,}95$;

$Q(P,n) = 3{,}63$ при $n=4$, $P = 0{,}95$;

$Q(P,n) = 3{,}86$ при $n=5$, $P = 0{,}95$;

6.2.2 Оценка показателя воспроизводимости методики анализа

6.2.2.1 Рассчитывают выборочную межлабораторную дисперсию результатов анализа m – го ОО по формуле

$$S^2_{мл,m} = S^2_m - \frac{S^2_{r,m}}{N},$$

где $S^2_{r,m}$ - дисперсия, характеризующая повторяемость результатов единичных анализов m-го ОО;

$S^2_m = \dfrac{\sum_{l=1}^{L}\left(X_{ml} - X_m\right)^2}{L-1}$ - дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических единичных результатов анализа (X_{ml}) относительно общего среднего значения (X_m);

$X_m = \dfrac{\sum_{l=1}^{L} X_{ml}}{L}$ - общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости.

6.2.2.2 Рассчитывают выборочное среднее квадратическое отклонение результатов единичных анализов[2] m – го ОО, полученных в условиях воспроизводимости, по формуле

$$S_{R,m} = \sqrt{S^2_{r,m} + S^2_{мл,m}};$$

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(X_{ml} - X_m\right)^2}{L-1} + \left(1 - 1/N\right) S^2_{r,m}}, \quad m=1, \ldots, M.$$

[1] Значение предела повторяемости используют при проверке приемлемости результатов единичных анализов, полученных в условиях повторяемости

[2] В случае, если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений

6.2.2.3 Рассчитывают выборочное среднее квадратическое отклонение результатов анализа[1] m – го ОО, полученных в условиях воспроизводимости, по формуле

$$S_{R\bar{x},m} = \sqrt{\frac{S_{r,m}^2}{n} + S_{мл,m}^2};$$

$$S_{R\bar{x},m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(X_{ml} - X_m\right)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right)S_{r,m}^2}, \quad m=1, ..., M.$$

6.2.2.4 Оценка показателя воспроизводимости методики анализа применительно к результатам единичных анализов

6.2.2.4.1 Показатель воспроизводимости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения[2] – $\sigma_{Rm}\left(\overset{o}{\Delta}\right)$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в *m*-ном ОО, устанавливают, принимая равным $S_{R,\,m}$.

$$\overset{o}{\sigma}_{R,m}(\Delta) = \sigma_{R,m} \approx S_{R,\,m}.$$

6.2.2.4.2 Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости[3] - R_m для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО, рассчитывают по формуле

$$R_m = Q(P,2)\sigma_{R,m},$$

$Q(P,2)$= 2,77 при P = 0,95.

6.2.2.5 Оценка показателя воспроизводимости методики анализа применительно к результатам анализа

6.2.2.5.1 Показатель воспроизводимости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения $-\sigma_{R\bar{x}m}\left(\overset{o}{\Delta}\right)$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в *m*-ном ОО, устанавливают, принимая равным $S_{R\,\bar{x},\,m}$.

$$\overset{o}{\sigma}_{R\,\bar{x},m}(\Delta) = \sigma_{R\,\bar{x},m} \approx S_{R\,\bar{x},\,m}.$$

---

[1] В случае, если методикой предусмотрено проведение n параллельных определений для получения результата анализа

[2] Стандартного отклонения воспроизводимости по ГОСТ Р ИСО 5725-1

[3] Значение предела воспроизводимости используют при проверке приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости

6.2.2.5.2 Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости - $R_{\bar{x},m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО, рассчитывают по формуле

$$R_{k\bar{X},m} = Q(P,2)\sigma_{R\bar{X},m}.$$

Значения $Q(P,2)$ приведены в п. 6.2.2.4.2.

Примечание к пп. 6.2.2.4, 6.2.2.5 - В случае невозможности организации эксперимента в разных лабораториях, экспериментальные данные получают в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности (серии результатов единичных анализов получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.п.). Результаты единичных анализов внутри каждой серии получают в одинаковых условиях и практически одновременно. В этом случае показатель воспроизводимости в виде среднего квадратического отклонения методики анализа рассчитывают по формулам

$$\overset{o}{\sigma}_{R,m}(\Delta) = \sigma_{R,m} \approx 1{,}2\ S'_{R,m}$$ (применительно к результатам единичных анализов);

$$\overset{o}{\sigma}_{R\bar{x},m}(\Delta) = \sigma_{R,\bar{xm}} \approx 1{,}2\ S'_{R\bar{x},m}$$ (применительно к результатам анализа),

где $S'_{R,m}$ ($S'_{R\bar{x},m}$) – выборочное СКО результатов единичных анализов (результатов анализов), рассчитанное в соответствии с пп. 6.2.2.1 – 6.2.2.3 на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

6.3 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

6.3.1 Рассчитывают оценку систематической погрешности методики анализа как разность между средним значением результатов анализа X_m, и аттестованным значением в m-ном ОО (СО или АС) - C_m.

$$\Theta_m = X_m - C_m,\ m = 1, ..., M.$$

6.3.2 Рассчитывают значение t_m.

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0m}^2}{3}}},$$

где $\Delta_{от}$ - погрешность аттестованного значения m-го ОО.

6.3.3 Полученное значение t_m сравнивают с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности P=0,95. Значения $t_{табл}$ приведены в таблице Б.2.

6.3.4 Если $t_m \le t_{табл}$, то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta_m = 0$).

6.3.5 Если $t_m > t_{табл}$, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса, и для принятия решения о приемлемости методики анализа вводят еще один дополнительный критерий:

$|\Theta_m| \le \xi\sigma_{R,m}$ (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений),

$|\Theta_m| \le \xi\sigma_{R,\,\bar{x}m}$ (если методикой предусмотрено проведение параллельных определений),

где ξ может принимать значения от 0,5 до 1 в зависимости от используемых в методике метода, условий, средств измерений и т.п., а также характеристик объекта анализа.

При выполнении данного критерия может быть принято решение (с учетом примечания к пп. 6.4.1 и 6.4.2) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на величину Θ, т.е. значение Θ, соответствующее содержанию С [Θ(С)], вычитают из любого результата анализа (единичного анализа), полученного согласно методике.

Если данный критерий не выполняется, принимают решение о доработке методики.

6.3.6 При незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности методики анализа [верхнюю ($\Delta_{св,т}$) и нижнюю ($\Delta_{сн,т}$) границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-ном ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$] рассчитывают по формуле

$$\Delta_{с,м,в,т} = \left|\Delta_{с,м,н,т}\right| = \Delta_{с,м,т}\ ^{1)} = 1{,}96^{2)}\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{от}^2}{3}} = 1{,}96\sigma_m(\Delta_c) = 1{,}96\sigma_{с,т}\,.$$

Примечание - При условии организации эксперимента согласно примечанию к пп. 6.2.2.4, 6.2.2.5 показатель правильности методики анализа (границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$), рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св,т} = \left|\Delta_{сн,т}\right| = \Delta_{с,т} = 1{,}96\sqrt{\frac{(1{,}2S'_m)^2}{L} + \frac{\Delta_{от}^2}{3}} = 1{,}96\sigma_m(\Delta_c) = 1{,}96\sigma_{с,т}\,,$$

где S'_m – выборочное СКО результатов анализа, рассчитанное в соответствии с п. 6.2.2.1 на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

6.4 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

6.4.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов[3)]

Верхнюю ($\Delta_{в,т}$) и нижнюю ($\Delta_{н,т}$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-ном ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$, рассчитывают по формуле

[1)] Далее по тексту для обозначения систематической погрешности методики используют Δ_c, $\sigma(\Delta_c)$, σ_c.

[2)] Используют квантиль для нормального распределения в связи с близостью суперпозиционного распределения к нормальному [4].

[3)] При незначимости Θ или при принятии решения о введении поправки в результат единичного анализа.

$$\Delta_{в,m} = |\Delta_{н,m}| = \Delta_m = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_{R,m} + \sigma^2_{c,m}} = 1{,}96\sigma_m(\Delta).$$

6.4.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа[1)]

Верхнюю ($\Delta_{в\ \bar{x},m}$) и нижнюю ($\Delta_{н\ \bar{x},m}$) границы, в которых погрешность результата анализа (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-ном ОО) находится с принятой вероятностью P = 0,95, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\substack{в\\ \bar{x},m}} = \left|\Delta_{\substack{н\\ \bar{x},m}}\right| = \Delta_{\substack{\\ \bar{x},m}} = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_{R\,\bar{x},m} + \sigma^2_{c,m}} = 1{,}96\sigma_{\substack{\\ \bar{x},m}}(\Delta).$$

Примечание к пп. 6.4.1 и 6.4.2 - В случае, если учет $\Theta(C)$ при расчете показателя правильности методики анализа

$$\Delta_{св(н),m} = \Theta_m \pm 1{,}96\ \sigma_{c,\,m},$$

где $\Delta_{св(н),m}$ – верхняя (нижняя) границы, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P=0,95,
не приводит к превышению приписанной характеристики погрешности результата анализа (единичного анализа) над нормой погрешности, поправку в результат на величину $\Theta(C)$ можно не вносить.

В этом случае показатель точности методики анализа (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-ном ОО) рассчитывают по формулам

$\Delta_{в(н),m} = \Theta_m \pm 1{,}96 \cdot \sigma_m(\Delta)$ - применительно к результатам единичных анализов;

$\Delta_{в(н)\ \bar{x},m} = \Theta_m \pm 1{,}96 \cdot \sigma_{\bar{x},m}(\Delta)$ - применительно к результатам анализа.

6.5 УСТАНОВЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ ВО ВСЕМ ДИАПАЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

6.5.1 Устанавливают функциональную зависимость приписанной характеристики погрешности результатов анализа (единичных анализов) от содержаний определяемого компонента по значениям Δ_m ($\Delta_{\bar{x},m}$), C_m (m = 1, ..., M), проверяя при этом с использованием статистических критериев (например, r*- критерий) адекватность устанавливаемой зависимости экспериментальным данным ($\Delta_m(\Delta_{\bar{x},m})$, C_m)[2)].

Так, если установлена линейная зависимость приписанной характеристики погрешности от содержаний определяемого компонента, то для расчёта приписанной характеристики погрешности результатов анализа (единичных анализов) в любой точке диапазона, предусмотренного методикой анализа, используют выражение

$$\Delta_в(C) = |\Delta_н(C)| = \Delta(C) = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot C,$$

$$\Delta_{в\ \bar{x}}(C) = |\Delta_{н\ \bar{x}}(C)| = \Delta_{\bar{x}}(C) = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot C,$$

где параметры α_1 и α_2 могут быть найдены методом наименьших квадратов[3)].

[1)] При незначимости Θ или при принятии решения о введении поправки в результат анализа

[2)] Возможные виды зависимости и формулы расчета оценки коэффициентов этих зависимостей приведены в приложении Д

[3)] В случае, если оценки погрешности не являются равноточными, целесообразнее использовать взвешенный метод наименьших квадратов

6.5.2 Диапазон действия методики анализа (для практического удобства использования значений показателей качества методики анализа) может быть разбит на поддиапазоны, в которых изменением значений показателей качества методики анализа от содержаний можно пренебречь. Разбивку на поддиапазоны осуществляют на основе показателя воспроизводимости – $\sigma_{R,m}(\sigma_{\bar{R}\bar{X},m})$. Для этого определяют во всём диапазоне измерений вид зависимости $\sigma_{R,m}(\sigma_{\bar{R}\bar{X},m})$ от C_m аналогично п.6.5.1. Устанавливают границы поддиапазонов, для которых значения $\sigma_R(\sigma_{\bar{R}X})$, соответствующие верхней и нижней границам поддиапазона, можно признать однородными, т.е. отношение максимальной дисперсии к минимальной не превосходит двух. На основе установленного вида зависимости $\Delta(C)$ определяют значения Δ, соответствующие серединам поддиапазонов, на которые был разбит весь диапазон измерений (по значениям $\sigma_R(\sigma_{\bar{R}X})$. Найденные значения Δ принимают постоянными в пределах установленных поддиапазонов.

6.5.3 Если оценку приписанной характеристики случайной погрешности результатов анализа (единичных анализов) проводили с использованием рабочих проб, то необходимое число образцов для оценивания приписанной характеристики систематической погрешности устанавливают с учётом числа поддиапазонов, на которые разбивают диапазон действия методики анализа (по значениям $\sigma_R(\sigma_{\bar{R}X})$.

6.5.4 При отсутствии выявляемой зависимости $\sigma_{R,m}(\sigma_{\bar{R}\bar{X},m})$ от C_m устанавливают одно значение показателя воспроизводимости для всего диапазона. В этом случае для оценки показателя правильности допустимо использование одного образца для оценивания.

7 МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОДНОФАКТОРНЫХ ПЛАНОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

7.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

7.1.1 Распределение случайной погрешности результата анализа (единичного анализа) принимают нормальным.

7.1.2 Применение метода однофакторных экспериментов позволяет оценить приписанную характеристику систематической погрешности методики анализа при наличии влияющих факторов пробы.

7.1.3 Систематическую погрешность методики анализа формируют за счет неисключенных остатков постоянной части Θ_0 и варьируемой части $\Theta_в$, обусловленной влияющими факторами пробы.

Приписанную характеристику неисключенной систематической погрешности методики анализа находят с использованием закона равномерного распределения её составляющих.

7.1.4 Распределение погрешности аттестации образцов для оценивания принимают равномерным.

7.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

7.2.1 Оценка показателей повторяемости и воспроизводимости методики анализа может быть проведена на рабочих пробах, СО или АС. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в п.п. 6.1 – 6.2.

7.2.2 На основе установленной зависимости $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$ от содержания определяемого компонента с учётом п. 6.5.2 диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в пределах которых можно принять постоянство $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$.

7.3 ТРЕБОВАНИЯ К ОБРАЗЦАМ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

7.3.1 Для учёта влияния каждого *j*-го влияющего фактора пробы необходимо иметь два ОО (СО или АС) для каждого из поддиапазонов с принятым значением $\sigma_{R,m}(\sigma_{\bar{RX},m})$, ($m$=1, ..., M). Для каждой пары образцов содержание определяемого компонента одно и то же, а содержание *j*-го влияющего фактора находится в одном образце вблизи нижней границы его возможных значений, а в другом - вблизи верхней. Содержание других влияющих факторов также одно и то же.

7.3.2 Организацию проведения эксперимента по оценке показателя правильности конкретной методики анализа осуществляют в соответствии с пп. 6.1.11 и 6.1.12 и приложением В. В общем случае для каждого из "m" поддиапазонов для каждого *j*-го влияющего фактора в соответствии с требованиями методики анализа получают L результатов анализа, максимально варьируя при этом условия проведения анализа: разные лаборатории, разные дни, разные операторы, разные наборы мерной посуды и т.п.

Выбор количества L результатов анализа осуществляют в соответствии с приложением В и ГОСТ Р ИСО 5725-4 в зависимости от возможной неопределенности оценки систематической погрешности методики анализа.

Примечание - Если методикой предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то $x_{нjl}$ и $x_{вjl}$ представляют собой результаты анализа, средние арифметические результатов параллельных определений.

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы 3 (для каждого *j*-го влияющего фактора - отдельная таблица).

Таблица 3 - Состав ОО и результаты анализа ОО

Аттестованное значение ОО, C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ_{0m}	Состав образцов (содержание j-го мешающего компонента)	Номер результата анализа 1	...	L
C_1	Δ_{01}	вблизи нижней границы диапазона	$x_{нj11}$	....	$x_{нj1L}$
		вблизи верхней границы диапазона	$x_{вj11}$	...	$x_{вj1L}$
. .	. .	. .	. .	. .	. .
C_M	Δ_{0M}	вблизи нижней границы диапазона	$x_{нjM1}$	. ..	$x_{нjML}$
		вблизи верхней границы диапазона	$x_{вjM1}$	....	$x_{вjML}$

7.4 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

7.4.1 Для каждой "m" точки диапазона действия методики анализа, соответствующей содержанию определяемого компонента в ОО, рассчитывают

$$\bar{x}_{нj} = \frac{\sum_{l=1}^{L} x_{нjl}}{L}$$

- среднее арифметическое значение L результатов анализа ОО с содержанием j-го влияющего фактора вблизи его нижней границы;

$$\bar{x}_{вj} = \frac{\sum_{l=1}^{L} x_{вjl}}{L}$$

- среднее значение L результатов анализа ОО с содержанием j-го влияющего фактора вблизи его верхней границы;

$$S_{нj} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(x_{нjl} - \bar{x}_{нk})^2}{L-1}} \; и S_{вj} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(x_{вjl} - \bar{x}_{вk})^2}{L-1}}$$

- СКО, характеризующие случайный разброс результатов анализа $x_{нj1}$, ..., $x_{нjL}$; $x_{вj1}$, ..., $x_{вjL}$ соответственно.

7.4.2 Границы, в которых с принятой вероятностью P = 0,95 находится составляющая систематической погрешности методики анализа, обусловленная влиянием j-го фактора пробы, рассчитывают по формулам (для поддиапазона "m")

$$\Theta_{вj} = \frac{|\bar{x}_{вj} - \bar{x}_{нj}|}{2} + 1{,}96\sqrt{\frac{S_{ч}^2}{4L} + \frac{S_{нj}^2}{4L}},$$

$$\Theta_{нj} = \frac{|\bar{x}_{вj} - \bar{x}_{нj}|}{2} - 1{,}96\sqrt{\frac{S_{ч}^2}{4L} + \frac{S_{нj}^2}{4L}}.$$

За эффект влияния j-го фактора Θ_j принимают величину $\Theta_{вj}$.

Примечание - Если число влияющих факторов J > 1, то составляющую систематической погрешности методики анализа, обусловленную влияющими факторами пробы, рассчитывают по формуле

$$\Theta_в = \sqrt{\sum_{j=1}^{J} \Theta_j^2},$$

где J - число влияющих факторов пробы. При J = 1 $\Theta_в = \Theta_j$.

7.4.3 Характеристику постоянной части систематической погрешности методики анализа устанавливают, рассчитывая (для поддиапазона "*m*")

$\bar{x}_j = \frac{\bar{x}_{вj} + \bar{x}_{нj}}{2}$ - среднее арифметическое результатов анализа ОО с содержанием С (для данного поддиапазона "m"; при J > 1 расчёты выполняют по любой паре образцов);

$\Theta = \bar{x}_j - C,$ - оценку постоянной части систематической погрешности методики анализа;

$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_{вj}^2 + S_{нj}^2}{4L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}},$ где Δ_0 - погрешность ОО.

7.4.4 Полученное значение *t* сравнивают с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f=L$ - 1. Значения $t_{табл}$ приведены в таблице Б.2.

7.4.5 Если $t \le t_{табл}$, то оценка постоянной части систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta = 0$).

7.4.6 Если $t > t_{табл}$, то оценка постоянной части систематической погрешности значима на фоне случайного разброса и для принятия решения о приемлемости методики анализа вводят еще один критерий:

$|\Theta| \le \xi\sigma_R$ (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений),

$|\Theta| \le \xi\sigma_{R,\bar{x}}$ (если методикой предусмотрено проведение параллельных определений),

где ξ может принимать значения от 0,5 до 1 в зависимости от используемых в методике метода, условий, средств измерений и т.п., а также характеристик объекта анализа.

При выполнении данного критерия принимают решение о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на величину Θ с учетом рекомендаций п. 6.3.5.

Если данный критерий не выполняется, принимают решение о доработке методики.

7.4.7 Показатель правильности методики анализа (границы, в которых с принятой вероятностью P = 0,95, находится систематическая погрешность методики анализа), рассчитывают по формуле (для поддиапазона "*m*")

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1{,}1\sqrt{\Theta_в^2 + \Theta_0^2},$$

где Θ_0 - границы, в которых с принятой вероятностью P=0,95 находятся неисключенные остатки постоянной части систематической погрешности,

$$\Theta_o = \Theta_{0в} = |\Theta_{0н}| = 1{,}96\sqrt{\frac{S_{вj}^2 + S_{нj}^2}{4L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}.$$

Примечание - В случае невозможности организации эксперимента в разных лабораториях, экспериментальные данные получают в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности (серии результатов единичных анализов получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.п.). Результаты единичных анализов внутри каждой серии получают в одинаковых условиях и практически одновременно. В этом случае составляющую систематической погрешности методики анализа, обусловленную влияющими факторами пробы, и характеристику постоянной части систематической погрешности методики анализа рассчитывают по формулам

$$\Theta_j = \frac{|\bar{x}_{вj} - \bar{x}_{нj}|}{2} + 1{,}96 * 1{,}2\sqrt{\frac{S'^2_{нj}}{4L} + \frac{S''^2_{вj}}{4L}},$$

$$\Theta_{0вj} = |\Theta_{0нj}| = \Theta_0 = 1{,}96\sqrt{\frac{(1{,}2S'_{вj})^2 + (1{,}2S'_{нj})^2}{4L} + \frac{\Delta_0^2}{3}},$$

где $S'_{вj}$, $S'_{нj}$ – СКО результатов анализов, рассчитанные в соответствии с п. 7.4.1 на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

7.5 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

(для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в ОО в поддиапазоне "m")

7.5.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов

Верхнюю ($\Delta_в$) и нижнюю ($\Delta_н$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа находится с принятой вероятностью P = 0,95, рассчитывают по формуле

$$\Delta_в = |\Delta_н| = \Delta = \frac{1{,}96\sigma_R + \Delta_c}{\sigma_R + \frac{\Delta_c}{1{,}9}}\sqrt{\frac{\Delta_c^2}{3{,}6} + \sigma_R^2}.$$

7.5.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа

Верхнюю ($\Delta_{в\,\bar{x}}$) и нижнюю ($\Delta_{н\,\bar{x}}$) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью P = 0,95, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{в\,\bar{X}} = \left|\Delta_{н\,\bar{X}}\right| = \Delta_{\bar{X}} = \frac{1{,}96\sigma_{R\,\bar{X}} + \Delta_c}{\sigma_{R\,\bar{X}} + \frac{\Delta_c}{1{,}9}}\sqrt{\frac{\Delta_c^2}{3{,}6} + \sigma_{R\,\bar{X}}^2}.$$

7.5.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов значениям Δ ($\Delta_{\bar{x}}$) устанавливают функциональную зависимость Δ ($\Delta_{\bar{x}}$) от содержания определяемого компонента для всего диапазона действия методики анализа с учётом рекомендаций п. 6.5.

8 МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДИКИ С ИЗВЕСТНЫМИ (ОЦЕНЕННЫМИ) ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОГРЕШНОСТИ (МЕТОДИКИ СРАВНЕНИЯ)

8.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

8.1.1 Распределение случайной погрешности результатов анализа (единичного анализа), получаемых по методике, показатели качества которой оцениваются (далее – исследуемой методике), принимают нормальным.

8.1.2 Распределение неисключенной систематической погрешности исследуемой методики принимают нормальным.

8.1.3 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа (единичного анализа), выполняемого по исследуемой методике.

8.1.4 Область применения методики сравнения совпадает с областью применения исследуемой методики или перекрывает её.

8.1.5 Значение показателя воспроизводимости методики сравнения не превышает значения показателя воспроизводимости исследуемой методики. При этом дисперсии воспроизводимости анализов, получаемых по обеим методикам, однородны.

8.1.6 Систематическая погрешность методики сравнения незначима на фоне её случайной погрешности.

8.1.7 Распределение погрешности результатов анализа (единичных анализов), получаемых по методике сравнения, принимают нормальным.

8.1.8 Методика сравнения удовлетворяет требованиям внутрилабораторного контроля точности ее результатов.

8.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) ИССЛЕДУЕМОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

8.2.1 Оценка показателей повторяемости и воспроизводимости методики анализа может быть проведена с использованием рабочих проб[1]. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в п.п. 6.1 – 6.2.

8.2.2 На основе установленной зависимости $\sigma_R(\sigma_{R\bar{X}})$ от содержания определяемого компонента с учётом п.6.5.2 диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в пределах которых можно принять постоянство $\sigma_R(\sigma_{R\bar{X}})$.

8.3 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

[1] При этом используемые пробы должны быть однородными и стабильными во время проведения эксперимента.

8.3.1 Показатель правильности исследуемой методики анализа оценивают в каждом интервале (поддиапазоне) содержаний определяемого компонента, для которого установлено постоянство показателей воспроизводимости исследуемой методики и методики сравнения.

8.3.2 Для оценки показателя правильности исследуемой методики в каждом поддиапазоне используют не менее одной пробы анализируемого вещества (материала) с содержанием определяемого компонента, соответствующим данному поддиапазону.

8.3.3 Организацию проведения эксперимента по оценке показателя правильности исследуемой методики анализа осуществляют в соответствии с пп. 6.1.11, 6.1.12 и приложением В.

В общем случае для каждого из "m" поддиапазонов в соответствии с требованиями исследуемой методики и методики сравнения получают по L результатов анализа, максимально варьируя при этом условия проведения анализа: разные лаборатории, разные дни, разные операторы, разные наборы мерной посуды и т.п.

Анализ одной и той же пробы по исследуемой методике и методике сравнения проводят в одинаковых условиях, причём количество L результатов анализа одной пробы, выполненных по исследуемой методике и методике сравнения, одинаково.

Выбор количества L результатов анализа осуществляют в соответствии с приложением В и ГОСТ Р ИСО 5725-4 в зависимости от возможной неопределенности оценки систематической погрешности исследуемой методики анализа.

Примечание - Если исследуемой методикой и (или) методикой сравнения предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то x_l и (или) x^c_l представляют собой результаты анализа, средние из результатов параллельных определений.

Полученные результаты представляют в виде таблицы 4.

Таблица 4 - Результаты анализа рабочих проб, полученные по исследуемой методике и методике сравнения

Номер результата анализа, l	Результаты анализа по исследуемой методике, x_l	Результаты анализа по методике сравнения, x^c_l	Θ_l
1	x_1	x^c_1	Θ_1
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
l	x_l	x^c_l	Θ_l
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
L	x_L	x^c_l	Θ_L

8.3.4 Рассчитывают величины

$$\Theta_l = x_l - x^c_l, \quad l = 1, ..., L,$$

где x_l и x^c_l - результаты анализа проб, полученные по исследуемой методике и методике сравнения соответственно.

Полученные значения величин Θ_l заносят в таблицу 4.

8.3.5 Рассчитывают среднее квадратическое отклонение, характеризующее разброс результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения

$$S^c = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(\Theta_l - \Theta)^2}{L-1}}, \qquad \Theta = \frac{1}{L}\sum_{l=1}^{L}\Theta_l.$$

8.3.6 Проверяют значимость расхождения результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения по t-критерию. Для этого рассчитывают значение t

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S^{c2}}{L} + \frac{\Delta_м^2}{(1{,}96)^2}}},$$

($\Delta_м$ – установленная характеристика погрешности результатов анализа, полученных при соблюдении требований и правил методики сравнения)

и сравнивают полученное значение t с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности P=0,95. Значения $t_{табл}$ приведены в таблице Б.2 .

8.3.7 Если $t \le t_{табл}$, то делают вывод о незначимости расхождения результатов анализа, выполняемых по обеим методикам. В этом случае Θ принимают равным нулю (Θ= 0).

8.3.8 Если $t > t_{табл}$, то делают вывод о значимости расхождения результатов анализа, и для принятия решения о приемлемости методики анализа вводят еще один критерий:

$|\Theta| \le \xi\sigma_R$ (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений),

$|\Theta| \le \xi\sigma_{R,\bar{x}}$ (если методикой предусмотрено проведение параллельных определений),

где ξ может принимать значения от 0,5 до 1 в зависимости от используемых в методике метода, условий, средств измерений и т.п., а также характеристик объекта анализа.

При выполнении данного критерия может быть принято решение (с учетом примечания к пп. 8.4.1 и 8.4.2) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на величину Θ (аналогично п. 6.3.5).

Если данный критерий не выполняется, принимают решение о доработке методики.

8.3.9 При незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности ме-

тодики анализа – верхнюю ($\Delta_{св}$) и нижнюю ($\Delta_{сн}$) границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1,96\sqrt{\frac{S^{c2}}{L} + \frac{\Delta_m^2}{(1,96)^2}} = 1,96\sigma(\Delta_c) = 1,96\sigma_c .$$

Примечание - В случае невозможности организации эксперимента в разных лабораториях, экспериментальные данные получают в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности (серии результатов единичных анализов получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.п.) Результаты единичных анализов внутри каждой серии получают в одинаковых условиях и практически одновременно. В этом случае показатель правильности методики анализа (границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$), рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1,96\sqrt{\frac{(1,2S^{c'})^2}{L} + \frac{\Delta_m^2}{(1,96)^2}} = 1,96\sigma(\Delta_c) = 1,96\sigma_c ,$$

где $S^{c'}$– выборочное СКО результатов анализа, рассчитанное в соответствии с пп. 8.3.4 и 8.3.5 на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

8.4 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

8.4.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов[1)]

Верхнюю ($\Delta_в$) и нижнюю ($\Delta_н$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_в = |\Delta_н| = \Delta = 1,96\sqrt{\sigma^2{}_R + \sigma_c^2} = 1,96 \cdot \sigma(\Delta).$$

8.4.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа[2)]

Верхнюю ($\Delta_{в\,\bar{x}}$) и нижнюю ($\Delta_{н\,\bar{x}}$) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{в\bar{x}} = \left|\Delta_{н\bar{x}}\right| = \Delta_{\bar{x}} = 1,96\sqrt{\sigma^2{}_{R\bar{x}} + \sigma_c^2} = 1,96 \cdot \sigma_{\bar{x}}(\Delta).$$

Примечание к пп. 8.4.1 и 8.4.2 - В случае, если учет $\Theta(C)$ при расчете показателя правильности методики анализа

$$\Delta_{св(н)} = \Theta \pm 1,96\ \sigma_c,$$

[1)] При незначимости Θ или при принятии решения о введении поправки в результат единичного анализа

[2)] При незначимости Θ или при принятии решения о введении поправки в результат анализа

где $\Delta_{св(н)}$ – верхняя (нижняя) границы, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P=0,95,

не приводит к превышению приписанной характеристики погрешности результата анализа (единичного анализа) над нормой погрешности, поправку в результат на величину Θ(C) можно не вносить.

В этом случае показатель точности методики анализа рассчитывают по формулам

$\Delta_{в(н)} = \Theta \pm 1{,}96 \cdot \sigma(\Delta)$ - применительно к результатам единичных анализов;

$\Delta_{в(н)\,\bar{x}} = \Theta \pm 1{,}96 \cdot \sigma_{\bar{x}}(\Delta)$ - применительно к результатам анализа.

8.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов значениям Δ (Δ_x) устанавливают функциональную зависимость Δ (Δ_x) от содержания определяемого компонента для всего диапазона действия методики анализа с учётом рекомендаций п. 6.5.

9 МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК

9.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

9.1.1 Распределение случайной погрешности результата анализа (единичного анализа) принимают нормальным.

9.1.2 Распределение неисключенной систематической погрешности методики анализа принимают нормальным.

9.1.3 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа (единичного анализа).

9.1.4 Применение метода добавок позволяет провести оценивание мультипликативной части систематической погрешности методики анализа.

Примечание - Использование способа допустимо, если на стадии предварительных исследований или по априорным данным установлено, что аддитивная часть систематической погрешности не вносит статистически значимого вклада в погрешность результата анализа.

9.1.5 Образцами для оценивания являются рабочие пробы вещества (материала) и рабочие пробы вещества (материала) с известной добавкой[1)]. Специально приготавливаемые пробы с известной добавкой однородны, соответствуют составу проб веществ (материалов), погрешность их приготовления не вносит дополнительную систематически значимую погрешность в приписанную характеристику систематической погрешности методики анализа. Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не превышает верхней границы поддиапазона, в котором принято постоянство показателя воспроизводимости $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$. Наименьшие допустимые значения величины добавки в зависимости от величины σ_R ($\sigma_{\bar{RX}}$) приведены в Приложении Ж[2)].

[1)] В качестве добавки используют СО или АС.

[2)] Для методик, значение СКО воспроизводимости которых превышает 25% от содержания компонента в исходной пробе, применение метода добавок для оценки показателя правильности не рекомендуется.

9.1.6 Распределение погрешности аттестованного значения добавки является равномерным.

9.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

9.2.1 Оценка показателей повторяемости и воспроизводимости методики анализа может быть проведена с использованием рабочих проб[1)]. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в п.п. 6.1 – 6.2.

9.2.2 На основе установленной зависимости $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$ от содержания определяемого компонента с учётом п.6.5.2 диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в которых можно принять постоянство $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$.

9.3 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

9.3.1 Организацию проведения эксперимента по оценке показателя правильности методики анализа осуществляют в соответствии с пп. 6.1.11, 6.1.12 и приложением В.

В общем случае для получения необходимого для расчёта массива экспериментальных данных для каждого "*m*" поддиапазона с принятым постоянным значением показателя воспроизводимости методики анализа получают в соответствии с методикой серию *L* результатов анализа определяемого компонента в пробе без добавки (x) и в пробе с добавкой (x'), максимально варьируя при этом условия проведения анализа: разные лаборатории, разные дни, разные операторы, разные наборы мерной посуды и т.д.

Анализ пробы и пробы с добавкой проводят в одинаковых условиях. Количество *L* результатов анализа пробы и пробы с добавкой одно и тоже.

Выбор количества L результатов анализа осуществляют в соответствии с приложением В и ГОСТ Р ИСО 5725-4 в зависимости от возможной неопределенности оценки систематической погрешности методики анализа.

Примечание - Если методикой предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то x_l и x'_l представляют собой результаты анализа, средние из результатов параллельных определений.

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы 5.

[1)] При этом используемые пробы однородны и стабильны во время проведения эксперимента (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1).

Т а б л и ц а 5 - Результаты анализа проб и проб с добавкой при использовании метода добавок

Номер результата анализа l	Результаты анализа пробы без добавки, x_l	Результаты анализа пробы с добавкой, x'_l	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\partial l} = x'_l - x_l$
1	x_1	x'_1	$x_{\partial 1} = x'_1 - x_1$
.	.	.	.
.	.	.	.
l	x_l	x'_l	$x_{\partial l} = x'_l - x_l$
.	.	.	.
.	.	.	.
L	x_L	x'_L	$x_{\partial L} = x'_L - x_L$

9.3.2 Рассчитывают следующие величины

$\bar{x} = \frac{\sum_{l=1}^{L} x_l}{L}$ - среднее значение результатов анализа пробы без добавки;

$\bar{x}' = \frac{\sum_{l=1}^{L} x'_l}{L}$ - среднее значение результатов анализа пробы с добавкой;

$\bar{x}_\partial = \frac{\sum_{l=1}^{L} (x'_l - x_l)}{L}$ - среднее значение экспериментально найденной величины добавки;

$s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (x_l - \bar{x})^2}{L-1}}$ - СКО, характеризующие случайный разброс результатов анализа пробы без добавки и пробы с добавкой соответственно;

$s_2 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (x'_l - \bar{x}')^2}{L-1}}$

$\Theta = \bar{x}_\partial - c$ - оценка систематической погрешности методики анализа, где с – аттестованное значение величины добавки к пробе;

$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$ - рассчитанное значение t-критерия,

где Δ_0 - погрешность аттестованного значения добавки к пробе.

9.3.3 Расчетное значение t сравнивают с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ и доверительной вероятности P=0,95 (значения $t_{табл}$ приведены в таблице Б.2).

9.3.4 Если $t \le t_{табл}$, то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta = 0$).

9.3.5 Если $t > t_{табл}$, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса, и для принятия решения о приемлемости методики анализа вводят еще один критерий:

$|\Theta| \le \xi\sigma_R$ (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений),

$|\Theta| \le \xi\sigma_{R,\bar{x}}$ (если методикой предусмотрено проведение параллельных определений),

где ξ может принимать значения от 0,5 до 1 в зависимости от используемых в методике метода, условий, средств измерений и т.п., а также характеристик объекта анализа.

При выполнении данного критерия может быть принято решение (с учетом примечания к пп. 9.4.1 и 9.4.2) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на величину Θ (аналогично п. 6.3.5) .

Если данный критерий не выполняется, принимают решение о доработке методики.

9.3.6 При незначимости Θ или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности методики анализа [верхнюю ($\Delta_{св}$) и нижнюю ($\Delta_{сн}$) границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$] рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1,96\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma(\Delta_c) = 1,96\sigma_c .$$

Примечание - В случае невозможности организации эксперимента в разных лабораториях, экспериментальные данные получают в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности (серии результатов единичных анализов получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.п.). Результаты единичных анализов внутри каждой серии получают в одинаковых условиях и практически одновременно. В этом случае показатель правильности методики анализа (границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$), рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1,96\sqrt{\frac{(1,2S_1')^2}{L} + \frac{(1,2S_2')^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma(\Delta_c) = 1,96\sigma_c ,$$

где S_1', S_2'– выборочное СКО результатов анализа пробы и пробы с добавкой, рассчитанные в соответствии с п. 9.3.2 на основе результатов, полученных в условиях, внутрилабораторной прецизионности.

9.4 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

9.4.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов[1)]

Верхнюю ($\Delta_в$) и нижнюю ($\Delta_н$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа находится с принятой вероятностью P = 0,95, рассчитывают по формуле

$$\Delta_в = |\Delta_н| = \Delta = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_R + \sigma^2_c} = 1{,}96 \cdot \sigma(\Delta).$$

9.4.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа[2)]

Верхнюю ($\Delta_{в\,\bar{x}}$) и нижнюю ($\Delta_{н\,\bar{x}}$) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью P = 0,95, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{в\bar{X}} = \left|\Delta_{н\bar{X}}\right| = \Delta_{\bar{X}} = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_{R\bar{X}} + \sigma^2_{c}} = 1{,}96 \cdot \sigma_{\bar{X}}(\Delta).$$

Примечание к пп. 9.4.1 и 9.4.2 - В случае, если учет $\Theta(C)$ при расчете показателя правильности методики анализа

$$\Delta_{св(н)} = \Theta \pm 1{,}96\ \sigma_c,$$

где $\Delta_{св(н)}$ – верхняя (нижняя) границы, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P=0,95,
не приводит к превышению приписанной характеристики погрешности результата анализа (единичного анализа) над нормой погрешности, поправку в результат на величину $\Theta(C)$ можно не вносить.

В этом случае показатель точности методики анализа рассчитывают по формулам

$\Delta_{в(н)} = \Theta \pm 1{,}96 \cdot \sigma(\Delta)$ - применительно к результатам единичных анализов;

$\Delta_{в(н)\,\bar{x}} = \Theta \pm 1{,}96 \cdot \sigma_{\bar{x}}(\Delta)$ - применительно к результатам анализа.

9.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов измерений значениям Δ ($\Delta_{\bar{X}}$) устанавливают функциональную зависимость Δ от содержания определяемого компонента для всего диапазона измерений с учётом рекомендаций п. 6.5.

10 МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК В СОЧЕТАНИИ С МЕТОДОМ РАЗБАВЛЕНИЯ

Применение метода добавок в сочетании с методом разбавления позволяет провести оценивание аддитивной и мультипликативной частей систематической погрешности методики анализа.

10.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

10.1.1 Распределение случайной погрешности результата анализа (единичного анализа) принимают нормальным.

[1)] При незначимости Θ или при принятии решения о введении поправки в результат единичного анализа

[2)] При незначимости Θ или при принятии решения о введении поправки в результат анализа

10.1.2 Распределение неисключенной систематической погрешности методики анализа принимают нормальным.

10.1.3 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа (единичного анализа).

10.1.4 Образцами для оценивания являются рабочие пробы вещества (материала), разбавленные рабочие пробы и разбавленные рабочие пробы с известной добавкой[1)]. Специально приготовленные пробы (разбавленные пробы и разбавленные пробы с известной добавкой) однородны, соответствуют составу анализируемых проб, погрешность их приготовления не вносит дополнительную систематически значимую погрешность в приписанную характеристику систематической погрешности методики анализа.

10.1.5 Распределение погрешности аттестованного значения добавки и погрешности, обусловленной процедурой разбавления пробы, принимают равномерным.

10.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

10.2.1 Оценка показателей повторяемости и воспроизводимости методики анализа может быть проведена с использованием рабочих проб[2)]. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в п.п. 6.1 – 6.2.

10.2.2 На основе установленной зависимости $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$ от содержания определяемого компонента с учётом п.6.5.2 диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в которых можно принять постоянство $\sigma_R(\sigma_{\bar{RX}})$.

10.3 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

10.3.1 Организацию проведения эксперимента по оценке показателя правильности конкретной методики анализа осуществляют в соответствии с пп. 6.1.11, 6.1.12 и приложением В.

В общем случае для получения необходимого для расчёта массива экспериментальных данных для каждого "m" поддиапазона с принятым постоянным значением показателя воспроизводимости методики анализа получают в соответствии с методикой серию L результатов анализа пробы (x), разбавленной пробы (x') и разбавленной пробы с добавкой (x''), максимально варьируя при этом условия проведения анализа: разные лаборатории, разные дни, разные операторы, разные наборы мерной посуды и т.п. Анализ пробы, разбавленной пробы и разбавленной пробы с добавкой проводят в одинаковых условиях.

[1)] В качестве добавки используют СО или АС.

[2)] При этом используемые пробы должны быть однородными и стабильными во все время проведения эксперимента (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1).

Выбор количества L результатов анализа осуществляют в соответствии с приложением В и ГОСТ Р ИСО 5725-4 в зависимости от возможной неопределенности оценки систематической погрешности методики анализа.

При этом объём каждой отобранной пробы устанавливают не менее $2L$ объёма, необходимого для получения одного результата анализа (L - предполагаемое количество результатов анализа одного ОО). Каждую исходную пробу вещества (материала) делят на две равные части. Первую часть оставляют без изменения, а вторую разбавляют в η раз. Разбавленную пробу снова делят на две равные части, первую часть разбавленной пробы оставляют без изменения, а во вторую часть разбавленной пробы вводят добавку определяемого компонента. Наименьшие допустимые значения добавки и кратности разбавления в зависимости от величины σ_R ($\sigma_{R\bar{X}}$) приведены в приложении Ж. При определении величины добавки и кратности разбавления обращают внимание на то, чтобы содержание компонента в пробе, разбавленной пробе и разбавленной пробе с добавкой находилось внутри поддиапазона постоянства $\sigma_R(\sigma_{R\bar{X}})$ [1)].

Примечание - Если методикой предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то x, x' и x'' представляют собой результаты анализа, средние из результатов параллельных определений.

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы 6.

10.3.2 Для каждого результата анализа рассчитывают:

- значения величин разности "введено - найдено" - $\Theta_{l доб}$ и разности между результатами анализа определяемого компонента в рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе с учётом кратности разбавления - $\Theta_{lразб}$

$$\Theta_{l доб} = x''_l - x'_l - C_{введ}\ , l = 1, ..., L\ ,$$

($C_{введ}$ - величина введённой добавки),

$$\Theta_{lразб} = \eta\, x'_l - x_l;$$

- средние арифметические значения величин разностей ($\Theta_{l доб}$, $\Theta_{lразб}$, $l = 1, ..., L$)

$$\Theta_{доб} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \Theta_{l доб}}{L}, \quad \Theta_{разб} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \Theta_{l разб}}{L};$$

- средние квадратические отклонения величин разностей ($\Theta_{l доб}$, $\Theta_{lразб}$, $l = 1, ..., L$)

[1)] Для методик, значение СКО воспроизводимости которых превышает 25% от содержания компонента в исходной пробе, применение метода добавок в сочетании с методом разбавленения не рекомендуется.

$$S_{доб} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(\Theta_{l\text{доб}} - \Theta_{доб})^2}{L-1}},$$

$$S_{разб} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(\Theta_{l\text{разб}} - \Theta_{разб})^2}{L-1}}.$$

Т а б л и ц а 6 - Результаты анализа пробы, разбавленной пробы и разбавленной пробы с добавкой

Номер результата анализа, l	Результаты анализа пробы, x_l	Результаты анализа разбавленной пробы, x'_l	Результаты анализа разбавленной пробы с добавкой, x''_l
1	x_1	x'_1	x''_1
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
l	x_l	x'_l	x''_l
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
L	x_L	x'_L	x''_L

10.3.3 Определяют значимость полученных величин $\Theta_{доб}$ и $\Theta_{разб}$ на фоне случайного разброса.

Для этого рассчитывают величины:

$$t_{доб} = \frac{|\Theta_{доб}|}{\sqrt{\frac{S^2_{доб}}{L} + \frac{\Delta^2_{доб}}{3}}},$$

где $\Delta_{доб}$ - погрешность аттестованного значения добавки;

$$t_{разб} = \frac{|\Theta_{разб}|}{\sqrt{\frac{S^2_{разб}}{L} + \frac{\Delta^2_{разб}}{3}}},$$

где $\Delta_{разб}$ - погрешность, обусловленная процедурой разбавления;

которые сравнивают с $t_{табл}$ для Q= 2,5 % и числа степеней свободы f=L-1 (значения $t_{табл}$ приведены в таблице Б.2).

Если $t_{доб} \le t_{табл}$ ($t_{разб} \le t_{табл}$), то соответствующее $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$) незначимо на фоне случайного разброса, и его исключают из дальнейших расчётов.

Если $t_{доб} > t_{табл}$ ($t_{разб} > t_{табл}$), то соответствующее $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$) значимо на фоне случайного разброса и для принятия решения о приемлемости методики анализа вводят еще один критерий:

$|\Theta_{доб}| \le \xi\sigma_R$, $|\Theta_{разб}| \le \xi\sigma_R$ (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений),

$|\Theta_{доб}| \le \xi\sigma_{R,\bar{x}}$, $|\Theta_{разб}| \le \xi\sigma_{R,\bar{x}}$ (если методикой предусмотрено проведение параллельных определений),

где ξ может принимать значения от 0,5 до 1 в зависимости от используемых в методике метода, условий, средств измерений и т.п., а также характеристик объекта анализа.

При выполнении данного критерия может быть принято решение (с учетом примечания к пп. 10.4.1 и 10.4.2) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации методики поправки на величину $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$) (аналогично п. 6.3.5).

Если данный критерий не выполняется хотя бы для одного из $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$), принимают решение о доработке методики.

10.3.4 При незначимости $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$), или при принятом для методики анализа решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности методики анализа [верхнюю ($\Delta_{св}$), нижнюю ($\Delta_{сн}$) границы, в которых неисключенная систематическая составляющая погрешности находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$] рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1{,}96\sqrt{\frac{S^2_{доб}}{L} + \frac{S^2_{разб}}{L} + \frac{\Delta^2_{доб}}{3} + \frac{\Delta^2_{разб}}{3}} = 1{,}96\sigma(\Delta_c) = 1{,}96\sigma_c .$$

Примечание - В случае невозможности организации эксперимента в разных лабораториях, экспериментальные данные получают в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности (серии результатов единичных анализов получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.п.) Результаты единичных анализов внутри каждой серии получают в одинаковых условиях и практически одновременно. В этом случае показатель правильности методики анализа (границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$), рассчитывают по формуле

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = \Delta_c = 1{,}96\sqrt{\frac{(1{,}2S'_{доб})^2}{L} + \frac{(1.2S'_{разб})^2}{L} + \frac{\Delta^2_{доб}}{3} + \frac{\Delta^2_{разб}}{3}} = 1{,}96\sigma(\Delta_c) = 1{,}96\sigma_c ,$$

где $S_{доб}'$, $S_{разб}'$ – выборочное СКО результатов анализа пробы и пробы с добавкой, рассчитанные в соответствии с п. 10.3.2 на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

10.4 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

10.4.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов[1)]

Верхнюю ($\Delta_в$) и нижнюю ($\Delta_н$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_в = |\Delta_н| = \Delta = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_R + \sigma^2_c} = 1{,}96 \cdot \sigma(\Delta).$$

10.4.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа[2)]

[1)] При незначимости $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$), или при принятии решения о введении поправки в результат единичного анализа

[2)] При незначимости $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$), или при принятии решения о введении поправки в результат анализа

Верхнюю ($\Delta_{в\,\bar{x}}$) и нижнюю ($\Delta_{н\,\bar{x}}$) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{в\,\bar{x}} = \left|\Delta_{н\,\bar{x}}\right| = \Delta_{\bar{x}} = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_{R\,\bar{x}} + \sigma^2_c} = 1{,}96 \cdot \sigma_{\bar{x}}(\Delta).$$

Примечание к пп. 10.4.1 и 10.4.2 - В случае, если учет $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$), при расчете показателя правильности методики анализа

$$\Delta_{св(н)} = (\Theta_{доб} + \Theta_{разб}) \pm 1{,}96\ \sigma_c,$$

где $\Delta_{св(н)}$ – верхняя (нижняя) границы, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$,
не приводит к превышению характеристики погрешности результатов измерений над допускаемой, поправку в результат измерений на величину $\Theta_{доб}$ ($\Theta_{разб}$) можно не вносить.

В этом случае показатель точности методики анализа рассчитывают по формулам

$\Delta_{в(н)} = (\Theta_{доб} + \Theta_{разб}) \pm 1{,}96 \cdot \sigma(\Delta)$ - применительно к результатам единичных анализов;

$\Delta_{в(н)\,\bar{x}} = (\Theta_{доб} + \Theta_{разб}) \pm 1{,}96 \cdot \sigma_{\bar{x}}(\Delta)$ - применительно к результатам анализа.

10.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов измерений значениям Δ ($\Delta_{\bar{x}}$) устанавливают функциональную зависимость Δ от содержания определяемого компонента для всего диапазона измерений с учётом рекомендаций п. 6.5.

11. МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ НАБОРА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОЦЕНИВАНИЯ В ВИДЕ ОДНОРОДНЫХ И СТАБИЛЬНЫХ ПО СОСТАВУ РАБОЧИХ ПРОБ

11.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

11.1.1 Распределение случайной погрешности результата анализа (единичного анализа) принимают нормальным.

11.1.2 Образцами для оценивания являются пробы вещества (материала), однородные и стабильные во время проведения эксперимента.

11.1.3 Приписанную характеристику погрешности результата анализа (единичного анализа) формируют в соответствии с моделью, приведенной в п.5.2.

Примечание - Математическое ожидание измеряемой характеристики полученное на основе результатов данного межлабораторного эксперимента может быть использовано в качестве опорного значения ОО (п. 3.22, позиция d) при решении задач контроля показателей качества методики при ее реализации в лабораториях.

11.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (ПОВТОРЯЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) ИССЛЕДУЕМОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

11.2.1 Оценка показателей повторяемости и воспроизводимости методики анализа может быть проведена с использованием ОО (по п. 11.1.2). Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в п.п. 6.1 – 6.2.

11.2.2 Устанавливают зависимость $\sigma_R(\sigma_{R\bar{X}})$ от содержания определяемого компонента с учётом п.6.5.2. При необходимости диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в которых можно принять постоянство $\sigma_R(\sigma_{R\bar{X}})$.

11.3 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

11.3.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов

Верхнюю ($\Delta_в$) и нижнюю ($\Delta_н$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_в = |\Delta_н| = \Delta = 1,96\sigma_R.$$

11.3.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа

Верхнюю ($\Delta_{в\,\bar{x}}$) и нижнюю ($\Delta_{н\,\bar{x}}$) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{в\bar{X}} = \left|\Delta_{н\bar{X}}\right| = \Delta_{\bar{X}} = 1,96\sigma_{R\bar{X}}.$$

Примечания

1. Этот метод оценки используют, когда применение методов, приведенных в разделах 6 ÷ 10, 12, не представляется возможным.
2. При применении данного метода оценки показателя точности методики анализа целесообразно говорить об единообразии измерений, а не об их единстве.

12 МЕТОД ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСЧЕТНОГО СПОСОБА

Метод оценки показателей точности, правильности, прецизионности методики с применением расчетного способа заключается в суммировании численных значений составляющих систематической погрешности.

Расчетный способ может быть применен для методик анализа, для которых возможно выявить и оценить влияние факторов, формирующих систематическую погрешность методики анализа. При этом может и не быть необходимости в количественном оценивании всех составляющих погрешности, т.к. при определенных обстоятельствах может оказаться возможным оценить суммарное влияние нескольких факторов.

Примечания

1 При расчетном способе к факторам, влияние которых может носить систематический характер, могут быть отнесены и влияющие факторы методики, за исключением варьируемых при параллельных определениях.

2 Расчетный способ оценки приводит, как правило, к завышенным оценкам показателей правильности и точности методики анализа.

3 Факторы, которые могут влиять на формирование погрешности результатов анализа (результатов единичных анализов), приведены в п. 4.8.

4 Экспериментальная оценка значений влияния отдельных факторов, формирующих систематическую погрешность, может быть проведена с использованием методов, приведенных в пп. 6-10.

12.1 ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ В РАМКАХ ПРИНЯТОЙ МОДЕЛИ

12.1.1 Распределение случайной погрешности результата анализа (результата единичного анализа) принимают нормальным.

12.1.2 Распределение составляющих систематической погрешности принимают равномерным.

12.2 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (СХОДИМОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ) МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Оценка показателей сходимости и воспроизводимости методики анализа может быть проведена с использованием рабочих проб[1)]. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в п.п. 6.1-6.2.

12.3 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

12.3.1 Выявляют факторы, формирующие систематическую погрешность. Систематическая погрешность может быть обусловлена:

погрешностью приготовления растворов (взятие навески, ее растворение, разбавление растворов, концентрирование и т.п.);

погрешностью приготовления образцов для градуировки;

погрешностью используемых при анализе средств измерений, в том числе СО или АС;

погрешностью построения градуировочного графика;

погрешностью используемого метода анализа;

погрешностью, обусловленной наличием влияющих факторов пробы и т.п.

12.3.2 Расчетным или экспериментальным путем оценивают характеристику каждой составляющей систематической погрешности.

12.3.3 Показатель правильности методики анализа (границы неисключенной систематической погрешности $\Delta_{св}=|\Delta_{сн}|=\Delta_c$) вычисляют путем построения композиции неисключенных систематических погрешностей средств измерений, метода и погрешностей вызванных другими источниками. При равномерном распределении неисключенных систематических погрешностей эти границы (без учета знака) можно вычислить по формуле

$$\Delta_c = K\sqrt{\Sigma\Theta^2_i},$$

где Θ_i – граница i-й неисключенной составляющей систематической погрешности;

[1)] При этом используемые пробы однородны и стабильны во время проведения эксперимента (см. ГОСТ Р ИСО 5725-1)

К – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. Коэффициент К принимают равным 1,1 при доверительной вероятности Р=0,95.

Примечание - Примером оценивания показателя правильности расчетным способом может служить алгоритм, приведенный в ГОСТ 12.1.016.

12.4 ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЯ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

12.4.1 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам единичных анализов

Верхнюю ($\Delta_{в,т}$) и нижнюю ($\Delta_{н,т}$) границы, в которых погрешность результата единичного анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_в = |\Delta_н| = \Delta = \frac{1,96\sigma_R + \Delta_c}{\sigma_R + \frac{\Delta_c}{1,9}} \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{3,6} + \sigma_R^2}.$$

12.4.2 Оценка показателя точности методики анализа применительно к результатам анализа

Верхнюю ($\Delta_{в\ \bar{x},т}$) и нижнюю ($\Delta_{н\ \bar{x},т}$) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{в\bar{x}} = \left|\Delta_{н\bar{X}}\right| = \Delta_{\bar{X}} = \frac{1,96\sigma_{R\bar{X}} + \Delta_c}{\sigma_{R\bar{X}} + \frac{\Delta_c}{1,9}} \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{3,6} + \sigma_{R\bar{X}}^2}.$$

12.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов измерений значениям Δ ($\Delta\ \bar{x}$) устанавливают функциональную зависимость Δ от содержания определяемого компонента для всего диапазона измерений с учётом рекомендаций п. 6.5.

Приложение А
СОСТАВЛЯЮЩИЕ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА (ЕДИНИЧНОГО АНАЛИЗА)

Таблица А.1 - Обозначения и пояснения

Обозначение	Наименование	Пояснения
$\Delta_{c,м}$	Систематическая погрешность методики анализа	Разность между математическим ожиданием результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику, и истинным (или в его отсутствии принятым опорным) значением: $\hat{\Delta}_{c,м}$ *) $= \bar{\bar{X}} - C$ где $\bar{\bar{X}}$ – общее среднее (оценка математического ожидания) результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости; С - истинное [или в его отсутствии принятое опорное значение (по п. 3.22, позиции a), b), c)] содержания компонента в пробе вещества (материала)
$\Delta_{L,c}$	Лабораторная составляющая систематической погрешности	Разность между математическим ожиданием результатов единичных анализов, полученных в отдельной лаборатории при реализации методики анализа, и математическим ожиданием результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости: $\hat{\Delta}_{L,c} = \bar{X} - \bar{\bar{X}}$, где $\bar{X}$ – общее среднее (оценка математического ожидания) результатов единичных анализов, полученных в отдельной лаборатории; $\bar{\bar{X}}$ – общее среднее (оценка математического ожидания) результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости
$\overset{o}{\Delta}_r$	Случайная погрешность (применительно к результату единичного анализа, полученному в условиях повторяемости)	Разность между результатом единичного анализа и математическим ожиданием результатов единичных анализов, полученных в условиях повторяемости: $\hat{\overset{o}{\Delta}}_r = X - \bar{X}$ где X – результат единичного анализа; $\bar{X}$ – общее среднее (оценка математического ожидания) результатов единичных анализов, полученных в условиях повторяемости

Окончание таблицы А.1

Обозначение	Наименование	Пояснения
$\overset{o}{\Delta}_R$	Случайная погрешность (применительно к результату анализа, полученному в условиях воспроизводимости)	$\hat{\overset{o}{\Delta}}_R = \hat{\Delta}_{L,c} + \hat{\overset{o}{\Delta}}_r$ где $\Delta_{L,c}$ – лабораторная составляющая систематической погрешности, формирующая межлабораторную вариацию; $\overset{o}{\Delta}_r$ – случайная погрешность результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости

*) В тексте документа при описании методов оценки показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа знак оценки величины (^) опущен для упрощения системы обозначений

Приложение Б

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица Б.1 - Критерий Кохрена. Критические значения ($G_{табл}$) для 95% доверительной вероятности (P = 0,95)

f	ν =N - 1					
	1	2	3	4	5	6
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5440	0,5063	0,4783
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1556	0,1493	0,1374
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623
120	0,0998	0,0632	0,0495	0,0419	0,0371	0,0337
f	ν = N - 1					
	7	8	9	10	16	36
2	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341	0,6602
3	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025	0,5466	0,4748
4	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884	0,4366	0,3720
5	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066
6	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568	0,3135	0,2612
7	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154	0,2756	0,2278
8	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2122
9	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568	0,2226	0,1820
10	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353	0,2032	0,1655
12	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403
15	0,1911	0,1815	0,1736	0,1671	0,1429	0,1144
20	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303	0,1108	0,0879
24	0,1286	0,1216	0,1160	0,1113	0,0942	0,0743
30	0,1061	0,1002	0,0958	0,0921	0,0771	0,0604
40	0,0827	0,0780	0,0745	0,0713	0,0595	0,0462
60	0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316
120	0,0312	0,0292	0,0279	0,0266	0,0218	0,0165
∞	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Таблица Б.2 - Процентные точки распределения Стьюдента (t(f)) Q = 2,5% (двусторонний критерий)

f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)	f	t(f)
1	12,71	10	2,23	19	2,09	28	2,05
2	4,30	11	2,20	20	2,09	29	2,04
3	3,18	12	2,18	21	2,08	30	2,04
4	2,78	13	2,16	22	2,07	40	2,02
5	2,57	14	2,15	23	2,07	60	2,00
6	2,45	15	2,14	24	2,06	120	1,98
7	2,37	16	2,12	25	2,06		
8	2,31	17	2,11	26	2,06		
9	2,26	18	2,10	27	2,05		

Таблица Б.3 - Процентные точки выборочного коэффициента корреляции (r^*) Q=2,5 % (двусторонний критерий) при числе степеней свободы f

f	r^*	f	r^*	f	r^*
1	0,997	11	0,553	25	0,381
2	0,950	12	0,532	30	0,349
3	0,878	13	0,514	35	0,325
4	0,811	14	0,497	40	0,304
5	0,754	15	0,482	45	0,287
6	0,707	16	0,468	50	0,273
7	0,666	17	0,456	60	0,250
8	0,632	18	0,444		
9	0,602	19	0,433		
10	0,576	20	0,423		

Приложение В

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОСТАНОВКЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОЦЕНКЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ, ПРАВИЛЬНОСТИ, ПРЕЦИЗИОННОСТИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Эксперимент по оценке показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа планирует совет экспертов, в состав которого входят специалисты (аналитики и метрологи), имеющие достаточный опыт по разработке и аттестации методик анализа. Эти специалисты знают:

- формы представления и способы выражения характеристик и норм погрешности результатов анализа (результатов единичных анализов) и их связь с показателями точности, правильности, прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методик анализа;
- формы представления результатов анализа (результатов единичных анализов);
- номенклатуру характеристик погрешности и формы их представления для всех возможных случаев применения;
- расчетные и экспериментально-расчетные методы оценки показателей точности, правильности, прецизионности методик анализа;
- основные методы измерений, положенные в основу методик анализа;
- методологию планирования и проведения метрологических исследований при разработке методики.

Основными этапами планирования эксперимента являются:

- составление структурной схемы методики анализа и анализ возможных источников погрешности;
- анализ состава исходных проб веществ и материалов, изучение возможного влияния матриц проб на результаты анализа;
- уточнение диапазона и области применения методики на основе проведенного анализа;
- определение количества точек диапазона, для которых будет проведена оценка показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа;
- определение наличия СО, адекватных по составу анализируемым пробам, методики сравнения, возможности внесения добавки в анализируемую пробу и т.д.;
- выбор метода оценки показателей точности, правильности, прецизионности методики на основе проведенного анализа;
- определение количества лабораторий, которые должны быть вовлечены в совместный оценочный эксперимент;
- назначение количества параллельных определений, которое должно быть получено каждой лабораторией;
- определение сроков проведения оценочного эксперимента.

Документ (проект документа) на методику анализа содержит подробное и четкое описание всех деталей подготовки, проведения анализа, вычисления результата анализа, количества результатов параллельных определений, а также требований к условиям проведения анализа, оборудованию, средствам измерений, реактивам и материалам.

Лаборатории, участвующие в эксперименте по оценке показателей точности, правильности, прецизионности методики анализа, выбирают случайным образом из числа лабораторий, применяющих данную методику. Если к эксперименту привлекают лабораторию, не применяющую данную методику, то эта лаборатория предварительно осваивает процедуру выполнения анализов в соответствии с методикой. При выборе лабораторий учитывают возможность привлечения лабораторий, находящихся в разных регионах страны или в различных климатических зонах. Лаборатории имеют все необходимые средства измерений, оборудование, реактивы и материалы. Применяемые средства измерений поверены (калиброваны). СО соответствуют ГОСТ 8.315, АС – МИ 2334. При этом как при получении текущих результатов анализа, так и при получении результатов в ходе оценочного эксперимента, в лаборатории приняты меры для обеспечения и контроля качества, гарантирующие стабильность и подконтрольность процесса получения результатов анализа. Такие меры включают, например, наличие персонала соответствующей квалификации, правильную эксплуатацию и поверку (калибровку) средств измерений, применение документированных методик анализа, эталонов, стандартных образцов, реактивов требуемого качества.

В каждой лаборатории назначен ответственный за организацию фактического выполнения эксперимента. Результаты анализа, полученные в ходе оценочного эксперимента, содержат, по меньшей мере, на одну значащую цифру больше количества значащих цифр, установленного в методике анализа для результата анализа.

Выбор количества лабораторий, принимающих участие в межлабораторном эксперименте, осуществляют в соответствии с таблицами В1 и В2, а также в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-4.

Т а б л и ц а В1- Значения неопределенности оценки среднего квадратического отклонения воспроизводимости

Количество лабораторий, L	γ	1.2															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
5		0,50	0,42	0,38	0,35	0,33											
8		0,38	0,32														
10		0,34	0,29														
Количество лабораторий, L	γ	1.4															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
5		0,54	0,48	0,45	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37
8		0,41	0,37	0,34	0,33												
10		0,36	0,32														
Количество лабораторий, L	γ	1.6															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
5		0,57	0,53	0,50	0,49	0,48	0,47	0,46	0,46	0,46	0,45	0,45	0,45	0,45	0,44	0,44	0,44
8		0,43	0,40	0,38	0,37	0,36	0,35	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,33
10		0,38	0,35	0,33													

Количество лабораторий, L	γ	1.8															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
5			0,56	0,54	0,53	0,52	0,51	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49
8		0,45	0,42	0,41	0,40	0,39	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,37
10		0,40	0,37	0,36	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
Количество лабораторий, L	γ	2.0															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
5			0,58	0,57	0,56	0,55	0,55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
8		0,46	0,44	0,43	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
10		0,41	0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35
15		0,33															

Таблица В2 – Значения неопределенности оценок систематической погрешности методики анализа

Количество лабораторий, L	γ	12															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
4														0,58	0,58	0,58	0,58
5					0,58	0,57	0,56	0,55	0,54	0,54	0,53	0,53	0,53	0,52	0,52	0,52	0,52
8		0,56	0,51	0,48	0,46	0,45	0,44	0,43	0,43	0,42	0,42	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41
10		0,50	0,45	0,43	0,41	0,40	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36
15		0,41	0,37	0,35	0,34	0,33											-
20		0,35	0,32														-
Количество лабораторий, L	γ	14															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
8			0,56	0,54	0,53	0,53	0,52	0,52	0,51	0,51	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
10		0,53	0,50	0,49	0,48	0,47	0,46	0,46	0,46	0,46	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
15		0,44	0,41	0,40	0,39	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,36
20		0,38	0,36	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33									-
Количество лабораторий, L	γ	16															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
8				0,58	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
10		0,56	0,53	0,52	0,51	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49	0,49	0,49
15		0,45	0,44	0,43	0,42	0,42	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
20		0,39	0,38	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
25		0,35	0,34	0,33	0,33												-

Количество лабораторий, L	γ	18															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
8															0,58	0,58	0,58
10		0,57	0,55	0,54	0,54	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
15		0,47	0,45	0,44	0,44	0,44	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
20		0,40	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
25		0,36	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
30		0,33															-
Количество лабораторий, L	γ	2.0															
	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
10		0,58	0,57	0,56	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
15		0,47	0,46	0,46	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
20		0,41	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
25		0,37	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
30		0,33	0,33														-

Примечания - 1. $\gamma = \frac{\sigma_R}{\sigma_r}$

2. При других значениях γ и числа лабораторий L – см. [1], [4].
3. Количество лабораторий, меньшее числа, указанного в таблицах, приводит к худшим значениям неопределенности оценок среднего квадратического отклонения воспроизводимости и систематической погрешности.
4. Количество лабораторий, превышающее число, указанное в таблицах, приводит к лучшим значениям неопределенности оценок среднего квадратического отклонения воспроизводимости и систематической погрешности.

Приложение Г

Форма представления результатов единичных анализов ОО

Информационные данные – _____ наименование организации (предприятия) _____ наименование лаборатории _____ адрес, телефон _____ руководитель организации (предприятия) _____ руководитель лаборатории
Сведения об аттестатах аккредитации (номера, дата выдачи, кем выданы, срок действия)
Наименование методики анализа
Сведения о поверке (калибровке) средств измерений, используемых в методике анализа (дата и номер свидетельства (сертификата), место и наименование организации, осуществившей поверку (калибровку))
Сведения об аттестации вспомогательного оборудования
Дата начала эксперимента
Дата окончания эксперимента
Квалификация оператора, выполнившего анализы ОО
Результаты анализа образцов для оценивания

Номер образца для оценивания								
1				...	M			
Номер результата единичного анализа	Дата проведения анализа	Оператор	Результат единичного анализа	...	Номер результата единичного анализа	Дата проведения анализа	Оператор	Результат единичного анализа
1			$X_{1,1}$	...	1			$X_{M,1}$
2			$X_{1,2}$	...	2			$X_{M,2}$
3			$X_{1,3}$	...	3			$X_{M,3}$
4			$X_{1,4}$	...	4			$X_{M,4}$
...	...	...	...	...	...	...	...	...
N			$X_{1,N}$	...	N			$X_{M,N}$

Приложение Д

ВИДЫ ЗАВИСИМОСТИ И ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЁТА ОЦЕНКИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭТИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

В качестве предполагаемых зависимостей характеристики случайной составляющей погрешности от анализируемого содержания рассматривают следующие виды зависимости:

I $\sigma_R(C) = \lambda_1 + \lambda_2 C$;

II $\sigma_R(C) = \lambda_1 + \lambda_2 \lg C$;

III $\lg[\sigma_R(C)] = \lambda_1 + \lambda_2 C$;

IV $\lg[\sigma_R(C)] = \lambda_1 + \lambda_2 \lg C$.

Коэффициенты перечисленных зависимостей оценивают методом наименьших квадратов.

Ниже приведены формулы для расчёта оценок коэффициентов

зависимости вида I

$$\lambda_1 = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\sigma_{R,m} - \lambda_2 \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} C_m,$$

$$\lambda_2 = \frac{\sum_{m=1}^{M}[(C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} C_m)\cdot(\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\sigma_{R,m})]}{\sum_{m=1}^{M}(C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} C_m)^2};$$

зависимости вида II

$$\lambda_1 = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\sigma_{R,m} - \lambda_2 \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m,$$

$$\lambda_2 = \frac{\sum_{m=1}^{M}[(\lg C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m)\cdot(\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\sigma_{R,m})]}{\sum_{m=1}^{M}(\lg C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m)^2};$$

зависимости вида III

$$\lambda_1 = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg\sigma_{R,m} - \lambda_2 \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} C_m,$$

$$\lambda_2 = \frac{\sum_{m=1}^{M}[(C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} C_m)\cdot(\lg\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg\sigma_{R,m})]}{\sum_{m=1}^{M}(C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M} C_m)^2};$$

зависимости вида IV

$$\lambda_1 = \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg\sigma_{R,m} - \lambda_2\frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m,$$

$$\lambda_2 = \frac{\sum_{m=1}^{M}[(\lg C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m)\cdot(\lg\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg\sigma_{R,m})]}{\sum_{m=1}^{M}(\lg C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m)^2}.$$

Адекватность экспериментальных данных выбранному виду зависимости проверяют путём сравнения выборочного коэффициента корреляции r^*, вычисленного для соответствующего вида зависимости, с табличным значением $r_{табл}$ (см. таблицу Б.3) при числе степеней свободы $f = M - 2$.

Значение выборочного коэффициента корреляции рассчитывают по формуле

для зависимости вида I

$$r^* = \lambda_2\frac{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}C_m)^2}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\sigma_{R,m})^2}};$$

для зависимости вида II

$$r^* = \lambda_2\frac{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(\lg C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m)^2}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\sigma_{R,m})^2}};$$

для зависимости вида III

$$r^* = \lambda_2\frac{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}C_m)^2}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(\lg\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg\sigma_{R,m})^2}};$$

для зависимости вида IV

$$r^* = \lambda_2\frac{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(\lg C_m - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg C_m)^2}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{M}(\lg\sigma_{R,m} - \frac{1}{M}\sum_{m=1}^{M}\lg\sigma_{R,m})^2}};$$

Если $r^* > r_{табл}$, то экспериментальные данные не противоречат предполагаемой зависимости. Если r^* не превосходит $r_{табл}$, то экспериментальные данные противоречат выбранному виду зависимости. В этом случае рекомендуется выбрать другой вид зависимости из числа приведённых выше.

Если для всего диапазона измерений не удаётся установить один вид зависимости характеристики погрешности от измеряемого содержания, то целесообразно либо разбить диапазон измерений на поддиапазоны, для каждого из которых установить свой вид зависимости, либо, если это приведёт к превышению значения характеристики погрешности измерений над допускаемым значением, в качестве характеристики случайной составляющей погрешности в диапазоне измерений принять максимальное значение характеристики случайной составляющей погрешности результатов измерений содержаний компонентов проб веществ (материалов), выполняемых по методике, вычисленных для содержания определяемого компонента, соответствующего содержанию определяемого компонента в образцах для оценивания, т.е.

$$\sigma_R(C) = const = \max\{\sigma_{R,m}\}, m = 1,...,M.$$

Приложение Е

Условные обозначения и сокращения, используемые в рекомендации

L	Количество лабораторий, принимающих участие в эксперименте
l	Номер лаборатории
N	Количество результатов единичных анализов (параллельных определений), полученных в одной лаборатории при проведении эксперимента
n	Количество параллельных определений, предусмотренное прописью методики анализа
i	Номер результата единичного анализа (параллельного определения
M	Количество образцов для оценивания
m	Номер образца для оценивания
J	Количество влияющих факторов пробы
j	Номер влияющего фактора пробы
X_{mli}	Результат параллельного определения (единичного анализа)
X_{ml}	Среднее арифметическое результатов параллельных определений (единичных анализов), полученных в лаборатории
X_m	Среднее арифметическое результатов анализа, полученных в разных лабораториях
S^2_{ml}	Выборочная дисперсия результатов единичных анализов
$S_{r,m}$	Выборочное среднее квадратическое отклонение, характеризующее повторяемость результатов единичных анализов (параллельных определений)
$\sigma_{r,m}\left(\overset{o}{\Delta}\right) = \sigma_{r,m}$	Показатель повторяемости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения
$r_{n,m}$	Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости для n параллельных определений
$S^2_{r,m}$	Выборочная дисперсия, характеризующая повторяемость результатов параллельных определений (усредненная по лабораториям)
S^2_m	Выборочная дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических единичных результатов анализа
$S^2_{мл}$	Выборочная межлабораторная дисперсия
S'	Выборочное среднее квадратическое отклонение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности
$\sigma_{R,m}\left(\overset{o}{\Delta}\right) = \sigma_{R,m}$	Показатель воспроизводимости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения результатов единичных анализов (результатов анализов)
$(\sigma_{R\bar{X},m}\left(\overset{o}{\Delta}\right) = \sigma_{R\bar{X},m})$	
$R_m\,(R_{\bar{X}m})$	Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости для 2 результатов единичных анализов (результатов анализов)
C_m	Аттестованное значение образца для оценивания
C, $C_{введ}$	Величина введенной добавки

Δ_o	Погрешность аттестованного значения ОО
Θ (Θ_m)	Оценка систематической погрешности методики анализа
$\Delta_{св} = \lvert \Delta_{сн} \rvert = \Delta_c$	Верхняя (нижняя) границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики анализа с принятой вероятностью Р
$\sigma(\Delta_c) = \sigma_c$	Среднее квадратическое отклонение систематической погрешности методики анализа
$\Delta_в = \lvert \Delta_н \rvert = \Delta$	Верхняя (нижняя) границы, в которых находится погрешность результата единичного анализа с принятой вероятностью Р
$\Delta_{в\,\bar{X}} = \lvert \Delta_{н\,\bar{X}} \rvert = \Delta_{\bar{X}}$	Верхняя (нижняя) границы, в которых находится погрешность результата анализа с принятой вероятностью Р
$x_{нjl}$	Результат анализа пробы с содержанием влияющего фактора вблизи его нижней границы
$\bar{x}_{нj}$	Среднее арифметическое результатов анализа пробы с содержанием j- го влияющего фактора вблизи его нижней границы
$x_{вjl}$	Результат анализа пробы с содержанием влияющего фактора вблизи его верхней границы
$\bar{x}_{вj}$	Среднее арифметическое результатов анализа пробы с содержанием j- го влияющего фактора вблизи его верхней границы
t	Расчетное значение критерия Стьюдента (t – критерия)
$t_{табл}$	Табличное значения критерия Стьюдента (t – критерия)
$G_{m(max)}$	Расчетное значение критерия Кохрена
$G_{табл}$	Табличное значение критерия Кохрена
ν, f	Число степеней свободы

Приложение Ж

Значения величины добавки к пробе (разбавленной пробе) и коэффициента разбавления в зависимости от значения СКО воспроизводимости

Значение СКО воспроизводимости, % от содержания компонента в пробе	Величина добавки, % от содержания компонента в пробе, не менее	Кратность разбавления пробы, не менее
5	22	1,2
6	27	1,3
7	33	1,3
8	38	1,4
9	44	1,4
10	50	1,5
11	56	1,6
12	63	1,6
13	70	1,7
14	78	1,8
15	86	1,9
16	94	1,9
17	100	2,0
18	110	2,1
19	120	2,2
20	130	2,3
21	140	2,4
22	160	2.6
23	170	2,7
24	180	2,8
25	200	3,0

Библиография

1 Международный словарь терминов в метрологии VIM (русско-англо-немецко-испанский Словарь основных и общих терминов в метрологии, ИПК Издательство стандартов, 1998)
2 Руководство Еврохим/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», С-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002
3 Стандарт СЭВ 543-77 Числа. Правила записи и округления
4 Н.В. Смирнов, И.В. Дунин-Барковский «Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений», Москва, «Наука», 1965

gost.e-ecolog.ru