

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
«ВИМС»

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ АНАЛИТИЧЕСКИХ И
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ

ОРГАНИЗАЦИЯ И ПРОВЕДЕНИЕ
МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
В ЛАБОРАТОРНОЙ СЛУЖБЕ МПР России

Москва, 2003 г.



ИЮН 2008

ФГУП «УРАНГЕО»

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
«ВИМС»

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ АНАЛИТИЧЕСКИХ И
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ

ОРГАНИЗАЦИЯ И ПРОВЕДЕНИЕ
МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
В ЛАБОРАТОРНОЙ СЛУЖБЕ МПР России

Москва, 2003 г.

**РУКОВОДЯЩИЙ
ДОКУМЕНТ**

Управление качеством аналитических и минералогических работ
Организация и проведение межлабораторных сравнительных испытаний в лабораторной службе МПР России

РАЗРАБОТАН

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП ВИМС)

**РАССМОТРЕН И
РЕКОМЕНДОВАН:**

Научным советом по аналитическим методам (НСАМ)

УТВЕРЖДЕН:

Научным советом по методам минералогических исследований (НСОММИ)
Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС»

Руководитель Федерального научно-методического центра лабораторных исследований и сертификации минерального сырья «ВИМС»

Остроумов Г.В.

Распространяется по заказам
Телефоны для справок: (095) 950-35-42, 950-33-74

1 Область применения

Настоящий руководящий документ (далее - РД) устанавливает общие правила и порядок организации и проведения межлабораторных сравнительных испытаний (далее - МСИ) по оценке качества результатов (точности) количественного химического анализа (далее - КХА) и количественного фазового анализа (далее - КФА) горных пород, твердых негорючих полезных ископаемых, продуктов их переработки и разных типов вод в испытательных лабораториях, центрах (далее - ИЛ) с целью подтверждения их технической компетентности.

Положения настоящего РД могут быть применены при контроле ИЛ, выполняющих испытания (измерения, анализ) параметров (характеристик), при проведении геоэкологических работ.

Термины, понятия и условные обозначения, применяемые в настоящем РД, приведены в приложении А.

2 Нормативные ссылки

2.1 Настоящий РД разработан на основе:

ГОСТ 27872-88	Стандартные образцы. Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья.
ГОСТ 27384-02	Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
ОСТ 41-08-266-02	УКМР. Метрологическая аттестация методик количественного фазового анализа минерального сырья. Разработка, аттестация, утверждение.
ОСТ 41-08-267-02	УКМР. Аттестованные смеси для фазового анализа минерального сырья. Разработка, изготовление, применение.
ОСТ 41-08-205-99	УКАР. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение.
ОСТ 41-08-212-82	УКАР. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов.
Р 50.4.006-2002	Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательных лабораторий.
МУ НСОММИ № 36 (1994)	Классификация по категориям точности методов фазового анализа минерального сырья и допустимые погрешности (допуски) при их реализации.

МУ НСОММИ №34
(1992 г.)

МУ НСАМ (1989 г.)

Отраслевые стандартные образцы фазового состава и свойств минералов твердых негорючих полезных ископаемых и горных пород. Разработка, изготовление, аттестация и утверждение.

УКАР. Изготовление, аттестация и применение отраслевых стандартных образцов химического состава твердых негорючих полезных ископаемых.

2.2 В настоящем РД использованы ссылки на следующие нормативные документы:

Руководство ИСО/МЭК 43:1996

Руководство ИСО/МЭК 43:1996

ГОСТ Р ИСО 5725-2002

ГОСТ Р ИСО/МЭК 9000:2000

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000

ГОСТ Р 51672-2000

Проверка на качество проведения испытаний посредством межлабораторных сличений. Часть 1. Разработка и реализация программ проверки на качество проведения испытаний.

Проверка на качество проведения испытаний посредством межлабораторных сличений. Часть 2. Выбор и применение органами по аккредитации программ проверки на качество проведения испытаний.

Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1-6.

Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь.

Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения.

3 Общие положения

3.1 МСИ предназначены для экспериментальной оценки качества результатов КХА и КФА, получаемых в ИЛ с использованием аттестованных методик (ОСТ 41-08-205-99) с целью определения компетентности ИЛ проводить испытания в той или иной области анализа. Полученная информация о качестве анализов МСИ доводится до сведения руководителя ИЛ и используется им для принятия корректирующих и предупреждающих действий.

3.2 МСИ проводят с целью обеспечения гарантируемой (требуемой) точности результатов КХА и КФА в соответствии с программой МСИ для получения объективных и независимых данных о достигнутых уровнях точности аналитических определений, как отдельными ИЛ, так и по отрасли в целом.

3.3 МСИ дополняет систему внешнего лабораторного контроля, обеспечивая дополнительную меру контроля (при количестве задействованных ИЛ более 2).

3.4 В проведении МСИ могут принимать участие, в независимости от ведомственной подчиненности, аккредитованные ИЛ, ИЛ-заявители, претендующие на аккредитацию, или желающие только выяснить качество выполнения своих работ.

3.5 Участие в МСИ ИЛ является добровольным и учитывается при первичной аккредитации ИЛ, при инспекционном контроле аккредитованных ИЛ, путем сокращения объемов экспериментальной проверки, при расширении области аккредитации, а также для аккредитованных ИЛ – при продлении или отмене срока действия аттестата аккредитации.

ИЛ-участники могут ссылаться на положительные результаты участия в МСИ при осуществлении практической деятельности.

3.6 Каждая ИЛ-участница может проводить испытания одновременно несколькими разными методиками, если это не противоречит программе МСИ. Любая ИЛ, желающая принять участие в МСИ, должна представить информацию об области своей деятельности в организацию, проводящую МСИ.

3.7 При проведении МСИ, в соответствии с требованиями настоящего РД, число ИЛ-участниц определяется программой проведения МСИ.

3.8 МСИ проводят с использованием методик испытаний, установленных нормативными и методическими документами, допущенных к применению для целей подтверждения соответствия.

3.9 При МСИ используют шифрованные образцы для испытаний одних и тех же объектов в ИЛ в соответствии с программой проведения МСИ.

3.10 На основе анализа и обобщения результатов МСИ уполномоченные организации разрабатывают и представляют аккредитующему органу мероприятия по повышению достоверности результатов испытаний для целей подтверждения соответствия ИЛ, а также дают рекомендации ИЛ по проведению корректирующих действий, направленных на повышение качества испытаний.

3.11 Политика уполномоченных организаций в проведении МСИ для целей оценки и подтверждения компетентности ИЛ должна быть документирована и доступна всем заинтересованным сторонам.

В таких документах рекомендуется отражать:

- критерии, применяемые для оценки компетентности ИЛ по результатам ее участия в МСИ;

- обязательства уполномоченных организаций по соблюдению конфиденциальности сведений о результатах участия ИЛ в МСИ.

Политика уполномоченных организаций должна обеспечивать обратную связь с ИЛ по мерам, принятым по результатам МСИ.

3.12 Практическую деятельность по проведению МСИ осуществляют уполномоченные организации.

3.13 Уполномоченные организации являются ответственными за разработку программ проведения МСИ и их осуществление согласно Р 50.4.006-2002.

3.14 Уполномоченная организация должна обеспечивать конфиденциальность в идентификации ИЛ-участниц и при выдаче по результатам МСИ рекомендаций ИЛ, продемонстрировавшим некомпетентность во время проведения испытаний.

Сведения о результатах участия конкретной ИЛ в МСИ, выполняемых в соответствии с настоящим РД, являются конфиденциальными для других ИЛ.

3.15 Уполномоченная организация должна располагать современным оборудованием для ввода и статистического анализа необходимых данных и обеспечивать своевременное получение достоверных результатов. Рекомендуется внедрять методики проверки ввода данных, подвергать проверке все программное обеспечение, создавать резервные копии. Необходимо контролировать хранение и защиту от несанкционированного доступа к файлам данных.

3.16 Специалисты уполномоченной организации должны обладать квалификацией и опытом в разработке, реализации программ МСИ и представлении их результатов, а также иметь квалификацию в области статистической обработки данных.

3.17 ИЛ должны документировать свое участие в МСИ, в том числе анализ причин неудовлетворительных результатов и предпринимаемые корректирующие меры по устранению причин, приведших к таким результатам, с учетом требований ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000.

3.18 Требования к разработке и содержанию программ проведения МСИ приведены в разделе 4, требования к образцам для испытаний – в разделе 5.

3.19 Обработку результатов МСИ осуществляют в соответствии с приложением Б.

4 Требования к разработке и содержанию программ межлабораторных сравнительных испытаний

4.1 Программу МСИ разрабатывает уполномоченная организация.

4.2 Разработку программы МСИ проводят с учетом:

4.2.1 Информации о наличии и стоимости необходимых образцов для испытаний.

4.2.2 Возможности и стоимости создания образцов для испытаний.

4.2.3 Возможности привлечения к участию в МСИ референтной лаборатории.

4.2.4 Сведений о наличии в методиках испытаний, предполагаемых к использованию в МСИ, значений характеристик погрешности, повторяемости (сходимости), воспроизводимости результатов испытаний.

4.2.5 Информации о наличии внедренных процедур внутрिलाбораторного контроля характеристик погрешности результатов испытаний в ИЛ-участниках МСИ.

4.2.6 Выбранной схемы проведения МСИ и принятого способа обработки результатов МСИ (приложения Б, В).

4.2.7 Длительности и стоимости проведения испытаний применительно к методикам, используемым в МСИ.

4.2.8 Общей стоимости проведения МСИ.

4.3 В программе проведения МСИ указывают:

- наименование и адрес уполномоченной организации, разработавшей программу МСИ и проводящей работу по ее реализации;

- цель проведения МСИ;

- число ИЛ-участниц МСИ;

- наименования и адреса ИЛ-участниц МСИ с указанием аккредитованной ИЛ, являющейся в этих испытаниях референтной (если такая имеется);

- объекты испытаний с указанием нормативного документа (далее – НД);

- перечень контролируемых характеристик при проведении МСИ, виды выбранных испытаний с указанием НД на методы испытаний и содержащихся в НД норм и/или значений воспроизводимости и приспанных характеристик погрешности (для каждого объекта);

- используемые схемы проведения МСИ;

- используемые образцы для испытаний;

- категории, наименования и номера по реестру, аттестованные значения стандартного образца (далее – СО) и погрешности аттестованных значений СО (для образцов для контроля (далее – ОК) в виде СО), или аттестованных смесей (далее – АС);

- описание ОК, созданного на основе разделенного образца (далее – РО), в настоящем РД - описание аттестуемого СО (технические требования к ОК должны быть приложены к программе МСИ);

- требования к упаковке и доставке образцов для испытаний ИЛ-участникам МСИ;

- требования к условиям проведения испытаний в разных ИЛ в соответствии с НД на методы испытаний (должны быть обеспечены одинаковые условия проведения испытаний в разных ИЛ);

- требования к средствам измерений, испытательному, вспомогательному, лабораторному оборудованию, материалам и реактивам, применяемым для испытаний образцов в соответствии с НД на методы испытаний;

- требования к оформлению протокола результатов испытаний образца в ИЛ-участнице;

- алгоритмы обработки результатов испытаний образцов, полученных ИЛ-участницами МСИ;

- требования к заключению по результатам участия каждой ИЛ-участницы в МСИ;

- сроки выполнения программы МСИ, включая даты (дату) доставки образцов и проведения испытаний ИЛ-участницами (при необходимости одновременного);

- календарный план проведения различных этапов МСИ.

4.4 В программе МСИ должен быть приведен порядок действий в случае получения ИЛ-участницей неудовлетворительных результатов.

4.5 В том случае, если в используемых при проведении МСИ методиках испытаний, допущенных для целей подтверждения соответствия, отсутствуют нормы и/или значения воспроизводимости и приспанных характеристик погрешности, подлежащие контролю при МСИ, то в программе проведения МСИ следует указать нормативы контроля соответствующих показателей точности, установленные экспертным путем на основе отечественной (международной) информации об уровне точности соответствующих методов испытаний или на основе расчетных значений, полученных с использованием метрологических характеристик, установленных в НД на методы испытаний (способы установления расчетных значений приведены, например, в приложении А ГОСТ Р 51672).

4.6 Протокол результатов испытаний должен содержать:

- наименование и адрес ИЛ-участницы МСИ;

- телефон, факс, e-mail;

- кодовый номер ИЛ-участницы;

- наименование и шифр экземпляра образца для испытаний;

- наименование контролируемых показателей;

- обозначение и наименование НД на методы испытаний;

- используемые методики испытаний с указанием, при необходимости, отклонений от регламентированных условий проведения испытаний, а также с указанием используемых средств измерений утвержденных типов (заводской номер), наименования и типа используемого оборудования (заводской номер);

- результаты испытаний анализируемого образца с указанием результатов параллельных определений в единицах величин, предусмотренных методикой;

- характеристики погрешности (неопределенности), повторяемости (сходимости) и воспроизводимости результатов испытаний, нормативы контроля, при их наличии в методиках испытаний, применительно к полученным в ИЛ-участнице результатам испытаний (ГОСТ Р 51672);

- даты проведения испытаний;

- подписи руководителя ИЛ-участницы МСИ и исполнителей.

При необходимости в протоколе отражают дополнительные сведения (по указанию уполномоченной организации).

4.7 В программах проведения МСИ следует указать, что специалисты ИЛ-участниц несут личную ответственность за фальсификацию результатов испытаний, полученных при МСИ для оценки или подтверждения компетентности ИЛ.

4.8 Программу МСИ утверждает руководитель уполномоченной организации.

4.9 Уполномоченная организация обязана информировать ИЛ-участницы о любых изменениях в порядке реализации программы МСИ.

5 Требования к образцам для испытаний при проведении межлабораторных сравнительных испытаний

5.1 Требования к образцам испытаний - ОК.

5.1.1 В качестве ОК при проведении МСИ могут быть использованы:

- СО состава и свойств веществ и материалов;

- РО (разрабатываемые СО);

- аттестованные смеси с расчетными значениями определяемых характеристик;

- модельные смеси мономинеральных фаз, имитирующих объект испытаний с заданными значениями содержаний.

5.1.2 Материал образцов испытания должен удовлетворять требованиям, предъявляемым к образцам испытаний и их пробам, подготовленным к проведению испытаний в соответствии с НД на метод испытаний по крупности материала пробы и ее подготовке к анализу.

5.1.3 Установленное значение контролируемого показателя ОК должно находиться в диапазоне определяемых значений каждой из методик испытаний, которые будут применены ИЛ-участницами МСИ. В качестве установленного значения контролируемой характеристики ОК принимают:

- аттестованное значение СО, приведенное в паспорте или в другом документе на СО с указанием погрешности (при использовании СО);

- опорное значение, предоставленное референтной лабораторией для образца испытаний и приведенное в протоколе испытаний с указанием погрешности (при использовании РО в качестве ОК), (приложение Е);

- расчетные значения определяемых характеристик при изготовлении АС из СО с расчетными значениями погрешностей на базе паспортных данных по СО, используемых при изготовлении АС;

- в модельных смесях опорные значения, представленные референтной лабораторией, с указанием погрешности, связанной с приготовлением смеси.

5.1.4 Материал ОК должен быть стабилен в течение времени проведения МСИ.

5.1.5 Количество материала ОК, предоставляемое каждой ИЛ-участнице МСИ (экземпляр ОК), должно быть достаточным для получения заданного, в соответствии со схемой проведения МСИ, числа результатов испытаний по каждой контролируемой характеристике с использованием любой из методик испытаний, которые будут применены ИЛ-участницами МСИ.

Так, оптимально для получения среднего независимого результата должно быть выполнено в данной ИЛ данным методом четыре определения из разных навесок.

5.1.6 В случаях, когда испытания связаны с разрушением объекта и возможна передача ИЛ-участницам отдельных его частей – экземпляров ОК, фактор изменчивости результатов, являющийся следствием различий между экземплярами ОК, должен быть пренебрежимо мал и составлять неотъемлемую часть случайной составляющей погрешности методики испытаний: повторяемости и воспроизводимости.

5.2 Подготовку и расфасовку материала ОК в необходимом количестве экземпляров проводит непосредственно уполномоченная организация или референтная лаборатория, иницирующая МСИ и составляющая их работы.

5.3 Упаковка экземпляра образца для испытаний должна соответствовать требованиям НД к упаковке образцов (проб) объекта испытаний, должна обеспечивать защиту материала образца от влияющих факторов внешней среды до момента проведения испытаний. Каждый экземпляр образца, направляемый участникам МСИ, должен иметь этикетку, содержащую обозначение (шифр) образца.

6 Порядок проведения межлабораторных сравнительных испытаний при контроле испытательных лабораторий (центров)

6.1 Проведение МСИ при контроле ИЛ возглавляет орган по аккредитации, практическую деятельность по проведению МСИ осуществляют уполномоченные организации.

6.2 Уполномоченная организация выполняет, как правило, следующие функции:

6.2.1 Формирует перечень ИЛ-участниц МСИ из числа ИЛ, осуществляющих одни и те же виды испытаний природных и техногенных объектов.

6.2.2 Устанавливает перечень контролируемых объектов и показателей.

6.2.3 Определяет показатели качества испытаний (характеристики погрешности, воспроизводимости), подлежащие контролю при проведении МСИ.

6.2.4 Определяет номенклатуру образцов для испытаний, проводит анализ информации об имеющихся СО, устанавливает технические требования к РО, используемым в качестве ОК (при необходимости и возможности их подготовки).

6.2.5 Составляет программу МСИ в соответствии с требованиями раздела 3.

6.2.6 При создании ОК на основе РО (при наличии референтной лаборатории) уполномоченная организация вместе с референтной лабораторией устанавливает опорные значения для контролируемого показателя (контролируемых показателей) образца.

6.2.7 Присваивает кодовые номера ИЛ-участницам МСИ.

6.2.8 Готовит образцы для испытаний к рассылке.

При подготовке образцов для испытаний к рассылке шифрует экземпляры образцов, составляет этикетки к каждому экземпляру образцов, упаковывает экземпляры образцов вместе с этикеткой в количестве, необходимом для рассылки в каждую ИЛ-участницу МСИ.

6.2.9 Осуществляет рассылку шифрованных образцов для испытаний ИЛ-участницам МСИ с сопроводительным письмом и, при необходимости, инструкцией (инструкциями) по проведению МСИ.

При рассылке материала ОК в ИЛ-участницы одновременно направляются:

- данные предварительного химического и минералогического состава ОК и перечень компонентов, подлежащих анализу с указанием диапазонов содержания;

- сведения об условиях выполнения анализа и аналитических особенностях ОК.

6.3 Инструкция по проведению испытаний каждого образца для испытаний должна содержать:

- наименование и шифр образца для испытаний;
- краткую характеристику материала образца;
- назначение образца для испытаний с указанием контролируемых показателей, требований к используемым методикам испытаний;

- порядок подготовки материала образца для испытаний к проведению испытаний, при необходимости, или ссылки на соответствующие пункты НД на методы испытаний;

- порядок проведения испытаний или ссылки на НД на методы испытаний;

- сроки проведения испытаний;
- число получаемых результатов испытаний;
- требования к протоколу результатов испытаний;
- предупреждение о личной ответственности руководителя ИЛ-участницы за фальсификацию результатов испытаний.

6.4 Протокол результатов испытаний должен соответствовать требованиям п. 4.6.

6.5 При рассылке образцов испытаний в сопроводительном письме в ИЛ-участницы указывают фамилию и телефон (факс, e-mail) эксперта уполномоченной организации, ответственного за проведение МСИ, кодовый номер ИЛ-участницы, цель проведения испытаний.

6.6 ИЛ-участницы проводят испытания в соответствии с НД на методы испытаний и инструкцией и высылают уполномоченной организации протоколы результатов испытаний по установленной форме.

6.7 После получения результатов испытаний от ИЛ-участниц МСИ уполномоченная организация проводит их обработку в соответствии с утвержденной программой (приложения Б, В).

6.8 Решение по результатам экспериментальной оценки компетентности ИЛ-участниц МСИ принимают на основе обобщенного анализа качества результатов испытаний всех контролируемых показателей, подвергнутых контролю.

6.9 На основе обработки результатов МСИ уполномоченная организация, готовит заключение для каждой ИЛ-участницы эксперимента, отражающее выводы по результатам участия ИЛ в МСИ (приложение Ж).

6.10 Выводы, полученные в результате МСИ, доводятся до сведения руководителей ИЛ-участниц. При получении значительных расхождений в процессе МСИ ИЛ-участницам МСИ рекомендуется обсудить возможные причины расхождений для соответствующих корректирующих мероприятий и предупреждающих действий, после которых проводятся повторные испытания.

6.11 ИЛ-участница, в случае несогласия с оценкой результатов ее участия в МСИ, может обратиться в орган по аккредитации для уточнения оценки и, при необходимости, ее пересмотра.

Если ИЛ-участница и орган по аккредитации не приходят к общему соглашению, ИЛ-участница вправе обратиться в апелляционную комиссию органа по аккредитации.

6.12 Материалы проведенных МСИ хранят в комплекте дел аккредитованных ИЛ-участниц МСИ. Они могут быть (при необходимости) использованы при проведении последующих МСИ.

Приложение А (обязательное)

ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НАСТОЯЩЕМ РУКОВОДЯЩЕМ ДОКУМЕНТЕ, И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термин	Определение
1	2
Испытание	Техническая операция, которая заключается в определении одной или нескольких характеристик испытываемых материалов в соответствии с установленной методикой.
Испытательная лаборатория/центр (ИЛ)	Лаборатория, которая проводит испытания (юридический и/или технический орган) (ГОСТ Р 1.12).
Уполномоченная организация	Организация, располагающая квалифицированными экспертами по оценке деятельности испытательных лабораторий и уполномоченная органом по аккредитации для организации и проведению работ по МСИ.
Референтная лаборатория	Аккредитованная лаборатория, которая представляет опорные значения контролируемых характеристик образца для испытаний.
Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ)	Организация, проведение и оценка испытаний одних и тех же или таких же объектов (образцов) двумя или большим числом ИЛ в соответствии с заданными условиями.
Оценка качества проведения испытаний лабораторией	Определение с помощью МСИ способности данной лаборатории проводить испытания.
Образец для испытаний	Образец (объект) испытаний или его часть, или проба, непосредственно подвергаемая эксперименту при МСИ.
Стандартный образец (СО)	Средство измерений в виде природного вещества, воспроизводящее значение величин, характеризующих содержание химических элементов или их соединений (фаз) в данном стандартном образце.
Образец для контроля (ОК)	Образец для испытаний с установленными значениями одной или нескольких характеристик объекта испытаний, предназначенный для контроля погрешности результатов испытаний этих образцов.

Разделенный образец (PO)	Образец для испытаний, полученный путем деления однородного или доведенного до однородного состояния объекта испытаний, в том числе аттестуемый стандартный образец.
Аттестованные смеси (AC)	Смеси, изготовленные путем смешения в заданных соотношениях СО и гомогенизации смеси с расчетными значениями аттестованных характеристик на основе известного соотношения СО.
Модельные системы для МСИ	Смеси синтетических или природных (минеральных) фаз в заданном соотношении.
Опорные значения контролируемой характеристики объекта испытаний	Значение, которое служит как согласованное (принятое) условно-истинное значение для сопоставления с результатами испытаний.
Аттестованное значение	Значение, приписанное конкретной величине и для которого принято, что его погрешность соответствует заданной цели.
Метод испытания	Установленные технические приемы проведения испытаний.
Результат испытания	Значение характеристики, полученное с помощью регламентированного метода измерений.
Внутренний контроль	Процедура оценивания соответствия качества результатов анализа внутри лаборатории заданным требованиям.
Выброс (резко выделяющееся значение экспериментальных величин)	Элемент совокупности значений, который несовместим с остальными элементами данной совокупности.
Погрешность результатов измерений	Разность между результатом испытаний характеристики объекта при фактических условиях испытаний и истинным (действительным) значением характеристики объекта при условиях испытаний, установленных в НД на методы испытаний объекта.
Прецизионность (воспроизводимость)	Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.
Правильность	Степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению.

Точность	Степень близости результата измерений к принятому опорному значению.
Норматив (предел) контроля точности	Предельно допускаемое абсолютное отклонение между результатом измерения массовой доли компонента в ОК и его установленным значением для доверительной вероятности 0,68 и 0,95.
Нормы погрешности результатов КХА	Характеристики погрешности результатов КХА, задаваемых в качестве допускаемых в соответствии с требуемой точностью.

ПРОГРАММА ПРОВЕДЕНИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Б.1 В настоящем РД рассматривается программа МСИ, предназначенная для контроля уровня работы ИЛ, т.е. для оценки качества результатов КХА и КФА, получаемых в ИЛ стандартизованными методами. Поэтому МСИ характеризует не методику анализа, а правильность ее применения.

Б.2 Решение задачи по оценке качества работы ИЛ на межлабораторном уровне может быть реализовано по двум основным схемам:

- один СО (СОФС) или другой ОК с известным содержанием анализируют в n ИЛ с использованием различных стандартизованных методик анализа, в частном случае – с использованием одной методики (первая схема);
- одну пробу (образец для испытаний) с неизвестным содержанием компонента, отобранную от материала, гомогенизированного по правилам, принятым при разработке СО, анализируют в n ИЛ с использованием различных стандартизованных методик анализа (вторая схема). Эта схема практикуется в настоящее время при выпуске СО (СОФС) высоких категорий и является основным источником информации о качестве работы ИЛ на межлабораторном уровне.

Б.3 Программа МСИ должна быть обеспечена представительным статистическим материалом.

Число ИЛ-участниц МСИ должно быть не менее 6 при реализации первой схемы и не менее 12 для второй схемы. Число повторных определений, выполненных в каждой ИЛ одной методикой, должно быть одинаково для всех ИЛ, но не менее 3.

Эти результаты предварительно должны пройти внедренные в ИЛ процедуры внутрилабораторного контроля повторяемости (сходимости) и внутрилабораторной прецизионности.

Б.4 Результаты МСИ должны пройти методическую экспертизу: корректность измерений содержаний компонентов, правильность применения методики анализа, соблюдение пределов измерений и т.д. При этом может быть принято решение об исключении отдельных результатов из ряда средних независимых значений (СНР) содержания компонента или о необходимости проведения дополнительных исследований.

Б.5 В основе оценки качества результатов опытного массива лежат следующие характеристики: среднее квадратическое отклонение (СКО) межлабораторной погрешности (S_L), допустимое значение СКО (σ_d), характеризующее требования к точности результатов КХА, принятые в отрасли, и отклонение среднего значения результатов МСИ ($\bar{X}$) от опорного значения в ОК ($\bar{d}$).

Б.6 Допустимые значения СКО установлены в следующих нормативных документах:

- при анализе минерального сырья и продуктов технологического передела в ОСТ 41-08-205-99, ОСТ 41-08-212-82;
- при фазовом анализе горных пород, руд и техногенных образований в ОСТ 41-08-266-02;
- при анализе природных и сточных вод в ГОСТ 27384, в котором приведена норма погрешности (δ_p) для интервальной оценки погрешности измерений при $P=0,95$ ($\delta_p = 1,96 \cdot \sigma_{d,p}$).

Б.7 Алгоритм статистической обработки результатов МСИ приведен в приложении В. Статистическая обработка результатов МСИ, полученных по первой схеме, включает следующие пункты приложения В (п. п. В.3.1, В.3.2, В.4). При выполнении МСИ по второй схеме статистическая обработка проводится в соответствии с приложением В.

АЛГОРИТМ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

В.1 Статистическая обработка результатов МСИ сводится к обработке результатов, оставшихся после отбраковки данных по методическим причинам.

В.2 Статистическая обработка результатов МСИ по каждому компоненту в общем случае включает следующие основные этапы:

- проверку гипотезы о случайном характере отклонений крайних рядов средних результатов от центра рассеяния в выборке (проверка данных на совместимость и наличие выбросов);

- проверку гипотезы о нормальном распределении СНР;

- установление аттестуемого содержания и погрешности, с которой оно рассчитано (вторая схема);

- проверку прецизионности (воспроизводимости) результатов МСИ (по количественному признаку);

- проверку правильности результатов МСИ (по количественному признаку) и их точности с использованием классификационной шкалы.

В.3 Статистическая обработка результатов МСИ.

В.3.1 *Расчет СНР*. Вычисляют среднее значение результатов определений m , полученных одним методом в одной лаборатории. Этот результат считается независимым средним результатом ($\bar{x}_j, j=1, \dots, n$):

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^m x_{ji}}{m}, \quad (B.1)$$

где x_{ji} - результат единичного определения.

В.3.2 *Проверка гипотезы о случайном характере отклонений* крайних результатов ряда (B.2) от центра рассеяния выполняется в зависимости от объема выборки с помощью критерия Диксона ($n \leq 25$) или критерия Смирнова-Груббса ($n > 25$).

Проверка крайних результатов ряда (B.2) с помощью критерия Диксона заключается в следующем.

Средние независимые результаты упорядочиваются по возрастанию:

$$\bar{x}_1 \leq \bar{x}_2 \leq \bar{x}_3 \leq \dots \leq \bar{x}_j \leq \dots \leq \bar{x}_n, \quad (B.2)$$

где j - номер результата в упорядоченном ряду,

n - число средних независимых результатов.

Принимается $\bar{x}_1 = \bar{x}_{\min}$ и $\bar{x}_n = \bar{x}_{\max}$. Рассчитываются значения $Q_{\min}$ или $Q_{\max}$ в зависимости от значения содержания компонента, вызывающего сомнение, по формулам, приведенным в таблице В.1.

Таблица В.1

n	$Q_{\min}$	$Q_{\max}$
От 3 до 7	$\frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{\bar{x}_n - \bar{x}_1}$	$\frac{\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1}}{\bar{x}_n - \bar{x}_1}$
От 8 до 10	$\frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{\bar{x}_{n-1} - \bar{x}_1}$	$\frac{\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1}}{\bar{x}_n - \bar{x}_2}$
От 11 до 13	$\frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_1}{\bar{x}_{n-1} - \bar{x}_1}$	$\frac{\bar{x}_n - \bar{x}_{n-2}}{\bar{x}_n - \bar{x}_2}$
От 14 до 25	$\frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_1}{\bar{x}_{n-2} - \bar{x}_1}$	$\frac{\bar{x}_n - \bar{x}_{n-2}}{\bar{x}_n - \bar{x}_3}$

Полученные значения $Q_{\min}$ или $Q_{\max}$ сравниваются с табличными значениями $Q(P, n)$, взятыми для доверительной вероятности P и для объема выборки n . Для $n \leq 10$ берут $P=0,90$ и для $n > 10$ берут $P=0,95$. Значения $Q(P, n)$ приведены в таблице Д.1 приложения Д.

Если $Q_{\max} \geq Q(P, n)$ или $Q_{\min} \geq Q(P, n)$, то $\bar{x}_{\max}$ (или $\bar{x}_{\min}$) следует исключить из выборки.

Проверка результатов $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_n$ ряда (B.2) при помощи критерия Смирнова-Груббса выполняется следующим образом:

Вычисляют выборочное среднее ряда (B.2) по формуле:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \bar{x}_j, \quad (B.3)$$

и СКО

$$S_L = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{X})^2}. \quad (B.4)$$

Рассчитывают соотношения:

$$T_1 = \frac{\bar{X} - \bar{x}_1}{S_L}, \quad (B.5)$$

$$T_n = \frac{\bar{x}_n - \bar{X}}{S_L}. \quad (B.6)$$

Рассчитанные значения T_1 или T_n сравниваются с критическим значением $T(P, n)$ для данного объема выборки и доверительной вероятности 0,95 (таблица Д.1 приложения Д).

Если $T_1 \geq T(P, n)$, то результат $\bar{x}_1$ исключается из дальнейших расчетов. Оценка принадлежности к выборке результата $\bar{x}_{(n)}$ проводится аналогично. В случае исключения результата $\bar{x}_1$ или $\bar{x}_n$ повторно вычисляется $\bar{X}$ для оставшихся членов ряда (В.2) и вновь выполняется проверка крайних результатов.

В случае выявления выбросов в проверяемой выборке, перед их исключением рекомендуется провести методический или метрологический анализ и по возможности установить причины появления недостоверных результатов.

В.3.3 Проверка нормальности распределения. Для проверки гипотезы о нормальном распределении результатов используется критерий Шапиро-Уилка (W -критерий).

Проверка гипотезы о нормальности распределения по W -критерию заключается в следующем. Результаты $\bar{x}_j$, оставшиеся после исключения резко выделяющихся результатов, располагаются в порядке возрастания:

$$\bar{x}_1 \leq \bar{x}_2 \leq \bar{x}_3 \leq \dots \leq \bar{x}_j \leq \dots \leq \bar{x}_{n-1} \leq \bar{x}_n. \quad (\text{В.7})$$

$$\text{Вычисляется сумма квадратов } \sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{X})^2, \quad (\text{В.8})$$

$$\text{где } \bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \bar{x}_j.$$

Затем вычисляется значение коэффициента b :

$$b = a_n (\bar{x}_n - \bar{x}_1) + a_{n-1} (\bar{x}_{n-1} - \bar{x}_2) + \dots + a_{n-k+1} (\bar{x}_{n-k+1} - \bar{x}_k), \quad (\text{В.9})$$

$$\text{где: } k = \frac{n}{2}, \text{ если } n - \text{ четное число;} \\ k = \frac{n-1}{2}, \text{ если } n - \text{ нечетное число.}$$

Значения коэффициентов a приведены в таблице Д.2 приложения Д.

Вычисляется значение критерия $W_{расч}$ по формуле:

$$W_{расч} = \frac{b^2}{\sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{X})^2}. \quad (\text{В.10})$$

Полученное значение $W_{расч}$ сравнивается с табличным значением W (таблица Д.3 приложения Д), которое берется для доверительной вероятности 0,95 и для соответствующего n . Если $W_{расч} > W(P, n)$, имеющиеся экспериментальные данные не противоречат гипотезе о нормальном распределении результатов.

Опыт работы по оценке близости распределения результатов определения к нормальному показывает, что существенные отклонения от нормального распределения наблюдаются только при очень больших случайных отклонениях ($S > 30\%$) или при значимых систематических погрешностях. Поэтому при $W_{расч} < W(P, n)$ следует особое внимание обратить на выводы, сделанные в соответствии с п. п. В.4.1 и В.4.2

В.3.4 Расчет среднего значения определяемого компонента в ОК.

В.3.4.1 Расчет среднего значения определяемого компонента ОК при нормальном законе распределения результатов.

После исключения выбросов среднее арифметическое ряда независимых результатов рассчитывают по формуле В.3, где n – число СНР, оставшихся после отбраковки.

СКО (S_L) ряда (В.7) вычисляют по формуле В.4.

Доверительный интервал среднего значения результатов МСИ вычисляют по формуле:

$$\Delta_{\bar{x}} = \frac{t(P, f) \cdot S_L}{\sqrt{n}}. \quad (\text{В.11})$$

Рассчитанные значения $\bar{X}$, $\Delta_{\bar{x}}$, S_L – выборочные характеристики оценивают с помощью статистических критериев (п. В.4).

При реализации МСИ по первой схеме значения аттестованного содержания компонента ($\hat{A}$), погрешности аттестации ($\Delta_{\hat{A}}$) берут из свидетельства СО (СОФС).

При реализации МСИ по второй схеме в качестве аттестованных характеристик ($\hat{A}$, $\Delta_{\hat{A}}$) принимают расчетные значения $\bar{X}$, $\Delta_{\bar{x}}$ при условии $K \leq 0,4$.

Коэффициент точности K , характеризующий точность установления аттестуемых характеристик, рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{S_L}{\sigma_{д.р.} \cdot \hat{A}} \cdot \frac{t(P, f) \cdot 100}{1,96 \cdot \sqrt{n}}. \quad (\text{В.12})$$

Значения отношения $\frac{t(P, f) \cdot 100}{1,96 \cdot \sqrt{n}}$ приведены в таблице Д.4

приложения Д.

В.3.4.2 Установление значения определяемого компонента ОК (вторая схема) при неизвестном типе распределения результатов или распределении, отличном от нормального:

а) обработка результатов включает проверку симметричности распределения результатов. Проверка симметричности распределения проводится по критерию симметрии Вилкоксона.

Для упорядочения по возрастанию ряда независимых результатов (В.7) вычисляется медиана X_M ряда, которая при четном n равна:

$$X_M = \frac{\bar{x}_{n/2} + \bar{x}_{n/2+1}}{2}, \quad (\text{В.13})$$

а при нечетном n :

$$X_M = \bar{x}_{\frac{n+1}{2}}. \quad (\text{В.14})$$

Из каждого члена ряда вычитается медиана и исключаются значения разностей, равные нулю. Оставшиеся k разности упорядочиваются по абсолютным значениям с присвоением им рангов. Наименьшее значение получает ранг 1, наибольшее — k ; разностям, равным по абсолютным значениям, присваивают средний для них ранг. У каждого ранга отмечают знак (положительный или отрицательный).

Затем вычисляется сумма положительных и отрицательных рангов R^+ и R^- , проверяется правильность их вычисления по формуле:

$$R^+ + |R^-| = \frac{k \cdot (k+1)}{2}. \quad (\text{В.15})$$

Для проверки симметричности используется меньшая сумма R : R^+ или $|R^-|$.

В соответствии с критерием Вилкоксона гипотеза о симметричном распределении отвергается, если величина R равна или меньше критического значения $R_{кр(k)}$, приведенного в таблице Д.5 приложения Д.

б) установление значения определяемого компонента ОК при несимметричном распределении результатов (вторая схема).

Если гипотеза о симметричности отвергается, в качестве определяемого значения $\hat{A}$ принимается медиана ряда (В.7), которая рассчитывается по формуле:

$$\hat{A} = \frac{\bar{x}_{\frac{n}{2}} + \bar{x}_{\frac{n}{2}+1}}{2}, \quad (\text{В.16})$$

если n — четное, или

$$\hat{A} = \bar{x}_{\frac{n+1}{2}}, \quad (\text{В.17})$$

если n — нечетное.

В качестве характеристики погрешности определения Δ_A принимается полуширина доверительного интервала для медианы:

$$\Delta_A = \frac{\bar{x}_s - \bar{x}_r}{2}, \quad (\text{В.18})$$

где порядковые номера s и r членов ряда (В.7) определяют по таблице Д.6 приложения Д.

Рассчитывают коэффициент точности установления аттестованного содержания компонента в СО по формуле:

$$K = \frac{(\bar{x}_s - \bar{x}_r) \cdot 100}{\sigma_{д.р} \cdot \hat{A} \cdot 2 \cdot 1,96}. \quad (\text{В.19})$$

в) установление значения определяемого компонента в ОК (вторая схема) при симметричном распределении результатов.

Если гипотезу о симметричности не отвергают, в качестве определяемого значения $\hat{A}$ принимается медиана, рассчитываемая по методу Ходжеса-Лемана.

Из членов ряда (В.7) образуют все возможные полусуммы вида:

$$Z_k = \frac{\bar{x}_i + \bar{x}_j}{2}, \quad (\text{В.20})$$

где $i = 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, \dots, n$; $K = 1, 2, \dots, N$.

Полученный ряд Z_k упорядочивают по возрастанию:

$$Z_1 \leq Z_2 \leq \dots \leq Z_N, \quad (\text{В.21})$$

где: $N = \frac{n \cdot (n+1)}{2}$ — число полусumm.

В качестве определяемого значения компонента принимается медиана ряда (В.21), которая при четном N равна:

$$\hat{A} = \frac{Z_{N/2} + Z_{N/2+1}}{2}, \quad (\text{В.22})$$

а при нечетном N :

$$\hat{A} = Z_{\frac{N+1}{2}}$$

(B.23)

В качестве характеристики погрешности определения компонента СО принимается полуширина доверительного интервала для медианы ряда (B.21) по формуле:

$$\Delta_{\hat{A}} = \frac{Z_s - Z_r}{2},$$

(B.24)

где порядковые номера s и r членов ряда (B.21) определяют по таблице Д.7 приложения Д в зависимости от величины N .

Рассчитывается коэффициент точности установления аттестованного (известного) содержания компонента в СО по формуле:

$$K = \frac{(Z_s - Z_r) \cdot 100}{\sigma_{д.р} \cdot \hat{A} \cdot 2 \cdot 1,96}$$

(B.25)

B.4 Оценка качества результатов анализа, полученных при выполнении МСИ.

B.4.1 Проверку прецизионности (воспроизводимости) результатов МСИ (соответствия значения выборочной дисперсии S_L^2 допустимому значению $\sigma_{д.р}^2$) выполняют с помощью критерия Фишера.

Вычисляют величину:

$$F_{расч} = \frac{S_L^2}{\sigma_{д.р}^2},$$

(B.26)

где S_L^2 - выборочная дисперсия СНР, рассчитанная по формуле В.4;
 $\sigma_{д.р}^2$ - допустимое значение СКО (п.6 приложения Б).

Значение $F_{расч}$ сравнивают с табличным (таблица Д.8 приложения Д) для $f_1 = n - 1$.

Если $F_{расч} \leq F_{табл}$, различие дисперсий можно считать статистически не значимым, т.е. межлабораторная воспроизводимость МСИ соответствует требованиям к прецизионности (воспроизводимости) анализа (п.6 приложения Б).

Если $F_{расч} > F_{табл}$, выборочное значение S_L^2 значимо превосходит допустимое значение ($\sigma_{д.р}^2$). В этом случае прецизионность (воспроизводимость) результатов испытаний в целом по эксперименту признают неудовлетворительной и поступают в соответствии с п. В.4.2.3.

B.4.2 Проверку правильности результатов МСИ в целом по эксперименту выполняют следующим образом.

B.4.2.1 При реализации МСИ по первой схеме правильность результатов МСИ признают удовлетворительной, если установлено, что смещение центра выборочного распределения (среднего значения $\bar{X}$) от опорного ($\hat{A}$) статистически незначимо.

Значимости систематического отклонения

$$\bar{d} = \bar{X} - \hat{A},$$

(B.27)

проверяют с помощью t -критерия.

Вычисляют среднее значение ($\bar{X}$), СКО результатов МСИ ($S_L = S_d, S_d$ - СКО единичных отклонений) по формулам (B.3), (B.4) соответственно.

Значение t -критерия вычисляют по формуле:

$$t_{расч} = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{n}}{S_d}$$

(B.28)

Рассчитанное таким образом значение $t_{расч}$ сравнивают с табличным значением $t_{табл}$ (таблица Д.9 приложения Д) для доверительной вероятности $P=0,95$ и числа степеней свободы $f = n - 1$.

Если $t_{расч} \leq t_{табл}$, то систематическое отклонение можно считать незначимым, т.е. правильность результатов МСИ удовлетворительная (в целом по эксперименту).

Если $t_{расч} > t_{табл}$, то систематическое отклонение значимо, что свидетельствует о наличии систематических отклонений в результатах МСИ.

В этом случае правильность результатов испытаний в целом по эксперименту признают неудовлетворительной и поступают в соответствии с п.В.4.2.3.

B.4.2.2 При реализации МСИ по второй схеме вывод о качестве результатов МСИ (в целом по эксперименту) делают на основе статистического анализа дисперсий (п.В.4.1) и значения коэффициента K (п.В.3.4.1), характеризующего точность установления аттестованных характеристик.

B.4.2.3 Если условия пп.В.4.1 и/или В.4.2 не выполнены, делают вывод о несоответствии качества результатов МСИ (в целом) требованиям п.Б.6.

В этом случае в ИЛ направляют рекомендации о необходимости проверки действующих в ИЛ систем качества и процедур внутреннего аудита, предусмотренного руководством по качеству. При необходимости

уполномоченная организация в определенный срок проводит повторный МСИ.

Кроме исследований по оценке качества результатов эксперимента в целом, уполномоченная организация должна оценить точность результата анализа, полученного в конкретной ИЛ (компетентность лаборатории в этом виде анализа).

В.4.3 Оценка качества (точности) анализа

В.4.3.1 Для принятия решения об успешном или неудачном участии ИЛ в программе оценки качества результатов КХА используют все СНР (без методической и метрологической отбраковки).

Проверку точности СНР ($\bar{x}_j$), полученных в конкретных ИЛ конкретными методами, выполняют путем сопоставления вычисленного значения отклонения СНР от опорного значения компонента в ОК ($\hat{A}$) с нормативом (пределом) контроля точности (Δ_p).

В.4.3.1 При выполнении условия $F_{расч} \leq F_{табл}$ (п.В.4.1) сопоставление проводится с использованием классификационной шкалы, предусматривающей 4 степени жесткости (уровня) контроля (таблица В.2).

Таблица В.2

Классификационная шкала

Литер качества	Характеристика качества	Норматив (предел) контроля Δ_p
1	2	3
A	Отличное	$\Delta_{\hat{A}}$
B	Приемлемое	σ_D , P=0,68
C	Удовлетворительное	$2 \cdot \sigma_D$, P=0,95
D	Неудовлетворительное	$> 2 \cdot \sigma_D^*$

* **Примечание** – В эту группу входят также результаты, отброшенные по методическим причинам и выбросы.

Точность результата анализа ($\bar{x}_j$) признают удовлетворительной, если отклонение ($\bar{x}_j - \hat{A}$) не превосходит норматива контроля $\Delta_p = 2 \cdot \sigma_D$ при доверительной вероятности P=0,95:

$$|\bar{x}_j - \hat{A}| \leq \Delta_p. \quad (\text{В.29})$$

Если $|\bar{x}_j - \hat{A}| > 2\sigma_D$, то качество анализа признают неудовлетворительным.

Достигнутый уровень качества работы ИЛ по анализу определенного компонента в конкретном объекте можно оценить и с использованием нормативов жесткого контроля $\Delta_p = \Delta_{\hat{A}}$ или $\Delta_p = \sigma_D$ (В.29).

В зависимости от того, в какой из доверительных пределов (Δ_p) попало отклонение результата ($\bar{x}_j$), ИЛ присваивают литер качества (A, B, C, D) в терминах классификационной шкалы (табл. В.2).

В.4.3.2 В случае $F_{расч} > F_{табл}$, в соответствии с выбранной характеристикой S_L (п.Б.5), нормативы контроля (Δ'_p) соответствуют:

$$\Delta'_p = S_L, P=0,68$$

$$\Delta'_p = 2 \cdot S_L, P=0,95.$$

Проверку достигнутого уровня качества работы ИЛ выполняют аналогично п.В.4.3.1.

В.4.3.3 Выводы о качестве работы ИЛ-участниц МСИ доводятся до сведения руководителей ИЛ (пп. 6.8 – 6.10).

В.5 Примеры оценки качества работы ИЛ приведены в приложении Г.

Приложение Г
(рекомендованное)

**ПРИМЕРЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ
МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ**

Пример 1 – Для проверки качества результатов анализа магнетитовых руд проведены МСИ по первой схеме (п. Б.2).

В соответствии с требованиями разделов 5 и 6 в восьми ИЛ отрасли был проанализирован СОФС-84 (срок действия продлен в 1999 году), содержащий 41% магнетита, с применением различных методов фазового анализа.

Значения СНР, рассчитанные по формуле В.1, приведены в таблице Г.1

Таблица Г.1

Результаты оценки качества работы лабораторий

№№ лаб-рин	№ СОФС по реестру	Значение аттестованного содержания, $\hat{A}$, %	Значения СНР, X_j , %	Отклонение, %		Нормативы (пределы) контроля, Δ_p		Литер. качества	Вывод: качество
				$ \bar{x}_j - \bar{X} $	$ \bar{x}_j - \hat{A} $	$\sigma_{Д.7}$ P=0,68	$2 \cdot \sigma_{Д.7}$ P=0,95		
1	СОФС-84	41,0	42,2	1,0	1,2	2,05	4,10	В	Принимлемое
2			41,8	0,6	0,8			А	Отличное
3			39,0	2,2	2,0			В	Принимлемое
4			45,4	4,2	4,4			Д	не удов.
5			40,0	1,2	1,0			В	Принимлемое
6			39,8	1,4	1,2			В	Принимлемое
7			43,2	2,0	2,2			С	Удов.
8			38,0	3,2	3,0			С	Удов.
Σ			329,4						

Г.1 С помощью критерия Диксона (п. В.1) проверяют наличие выбросов.

Для этого значения СНР упорядочивают по возрастанию (В.2) и проверяют, являются ли крайние результаты выбросами.

$$x_1 = \bar{x}_{\min} = 38,0,$$

$$\bar{x}_n = \bar{x}_{\max} = 45,4.$$

Вычисляют отношения $Q_{\min}$ и $Q_{\max}$ по формулам таблицы В.1:

$$Q_{\min} = \frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{\bar{x}_{n-1} - \bar{x}_1} = \frac{39,0 - 38,0}{43,2 - 38,0} = 0,190,$$

$$Q_{\max} = \frac{\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1}}{\bar{x}_n - \bar{x}_2} = \frac{45,4 - 43,2}{45,4 - 39,0} = 0,344.$$

Полученные значения $Q_{\min}$ и $Q_{\max}$ сравнивают с табличными значениями (таблица Д.1 приложения Д).

$$Q_{\text{табл}}(0,90;8) = 0,479.$$

Так как $Q_{\text{расч}} < Q_{\text{табл}}$, то для отбрасывания крайних результатов нет оснований (выбросов нет).

Г.2 Оценка качества работы ИЛ.

Г.2.1 Проверка прецизионности (воспроизводимости) результатов МСИ.

Г.2.1.1 Вычисляют значение межлабораторной дисперсии S_L^2 (В.4):

$$S_L^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{41,8}{7} = 5,92,$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \bar{x}_j = \frac{329,4}{8} = 41,2.$$

Г.2.1.2 С помощью F -критерия проверяют соответствие полученного значения S_L допустимому, $\sigma_{Д.7}$ (п.В.4).

Допустимое значение СКО относительной погрешности составляет $\sigma_{Д.7} = 5\%$ (п.Б.6).

Допустимое значение СКО абсолютной погрешности $\sigma_{Д.7} = 0,01 \cdot \hat{A} \cdot \sigma_{Д.7} = 0,01 \cdot 41,5 = 2,05$.

Вычисляют значение $F_{\text{расч}} = \frac{S_L^2}{\sigma_{Д.7}^2} = \frac{5,92}{4,2} = 1,41$. Табличное значение

$F_{0,95}(7, \infty) = 2,1$ при $f_1 = f_n = n-1 = 7$, $P=0,95$ (таблица Д.8 приложения Д).

Вычисленное значение $F_{\text{расч}} < F_{0,95}(7, \infty)$, следовательно, дисперсии незначимо различаются друг от друга, т.е. межлабораторная воспроизводимость удовлетворяет требованиям, принятым в отрасли. В этом случае для оценки качества работы ИЛ используют классификационную шкалу (п. В.4.3.1).

Г.2.1.3 Вычисляют значение систематического отклонения по формуле В.27:

$$\bar{d} = \bar{X} - \hat{A} = 41,2 - 41,0 = 0,2,$$

и проверяют его значимость с помощью t -критерия (п. В.4.2.1).

Вычисляют значение t -критерия по формуле В.28:

$$t_{расч} = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{n}}{S_t} = \frac{0,2 \cdot 2,83}{2,43} = 0,23,$$

$t_{0,05}(7) = 2,37$ (таблица Д.9 приложения Д) для доверительной вероятности $P=0,95$ и числа степеней свободы $f_n = n - 1$.

Так как $t_{расч} < t_{табл}$, то отклонение общего среднего результатов МСИ от аттестованного статистически незначимо, т.е. правильность результатов МСИ в целом по эксперименту удовлетворительная.

Г.2.3 Проверка точности результатов МСИ.

Г.2.3.1 Вычисляют отклонения $\bar{x}_j - \hat{A}$ (табл. Г.1).

Г.2.3.2 Вычисляют нормативы (пределы) контроля для отклонений $(\bar{x}_j - \hat{A}) \Delta_p = \sigma_d = 2,05\%$, $P=0,68$; $\Delta_p = 2 \cdot \sigma_d = 4,10\%$, $P=0,95$.

Погрешность аттестации $\Delta_A = 0,9\%$ (из паспорта).

Г.2.3.3 Сопоставляют вычисленные отклонения $(\bar{x}_j - \hat{A})$ с нормативами контроля и по классификационной шкале (п. В.4.3.1) присваивают результату $\bar{x}_j$ литер качества.

Из таблицы Г.1 следует, что отклонение результата лаборатории №4 превышает $2 \cdot \sigma_d$, т.е. качество анализа неудовлетворительное (литер Д). Отклонение результатов лабораторий №7 и №8 не превышает $2 \cdot \sigma_d$, но более σ_d , качество анализа удовлетворительное (литер С). Результаты анализа лабораторий №№ 1,3,5,6 попали в одно-сигмовые пределы $(\pm \sigma_d)$ – качество результатов приемлемое (литер В) и только отклонение результата, полученного в лаборатории №2, не превышает погрешности аттестации (литер А). Эти сведения сообщаются лабораториям (п. 6.10).

Пример 2 – Для аттестации СО доломита были проведены МСИ. На основе аттестационных анализов, в которых участвовало 16 ИЛ отрасли, была проведена по второй схеме (п. Б.2) оценка качества результатов анализа CaO для подтверждения технической компетентности лабораторий в этой области анализа.

Значения СНР, рассчитанные по формуле В.1, приведены в таблице Г.2.

Таблица Г.2

Результаты оценки качества работы лабораторий

№№ ла-рии	№ СНР	Методика анализа	Значения СНР, $\bar{x}_j$, %	Отклонение %, $ \bar{x}_j - \hat{A} $	Нормативы (пределы) контроля, Δ_p		Литер качества	Вывод: качество
					σ_d , $P=0,68$	$2 \cdot \sigma_d$, $P=0,95$		
1	1	172-хс	33,25	0,51	0,61	1,22	В	Примем.
2	2	138-х	34,50	0,74			С	удовл.
2	3	163-х	34,53	0,77			С	удовл.
3	4	172-хс	35,84*				Д	неудовл.
4	5	163-х	33,41	0,35			В	Примем.
5	6	163-х	33,67	0,09			А	Отлич.
6	7	163-х	33,30	0,46			В	Примем.
7	8	138-х	33,23	0,53			В	Примем.
8	9	163-х	33,60	0,16			А	Отлич.
9	10	163-х	33,01	0,75			С	удовл.
10	11	138-х	34,07	0,31			В	Примем.
11	12	230-х	33,88	0,12			А	Отлич.
12	13	138-х	34,21	0,45			В	Примем.
13	14	172-хс	33,86	0,10			А	Отлич.
13	15	163-х	34,07	0,31			В	Примем.
14	16	138-х	33,58	0,18			А	Отлич.
15	17	230-х	33,61	0,15			В	Примем.
16	18	138-х	34,20	0,44				
Σ								

Г.3 Проверка гипотезы о случайном характере отклонений крайних результатов ряда от центра рассеяния (проверка наличия выбросов).

Так как число лабораторий $n = 18$, используют критерий Диксона. Для этого СНР упорядочивают по возрастанию (В.2):

33,01 33,23 33,25 33,30 33,41 33,58 33,60 33,61 33,67 33,86 33,88 34,07 34,20 34,21 34,50 34,53 35,84.

Вычисляют отношения $Q_{\min}$ и $Q_{\max}$ по формулам таблицы В.1.

Полученные значения $Q_{\min}$ и $Q_{\max}$ сравнивают с табличными значениями (таблица Д.1 приложения Д).

$$Q_{табл}(0,95;18) = 0,475.$$

Так как $Q_{\min} < Q_{табл}$, то минимальное значение (33,01) не отбрасывается; $Q_{\max} > Q_{табл}$, то максимальное значение – результат лабораторий № 4 (35,84) исключается из дальнейших расчетов (выброс).

Оставшийся ряд 33,01 33,23 33,25 33,30 33,41 33,58 33,60 33,61 33,67 33,86 33,88 34,07 34,20 34,21 34,50 34,53 ($n=17$) вновь проверяют на наличие выбросов.

$$Q_{\min} = 0,2 \text{ и } Q_{\max} = 0,25,$$

$$Q_{\text{табл}}(0,95;17) = 0,490$$

Так как $Q_{\min} < Q_{\text{табл}}$ ($0,2 < 0,490$), то минимальное значение (33,01) удовлетворяет требованию; $Q_{\max} < Q_{\text{табл}}$ ($0,25 < 0,490$), то и максимальное значение (34,53) удовлетворяет требованию.

Г.4 Проверка гипотезы о нормальном распределении результатов. Общее среднее $\bar{X} = 33,76$.

Проверка гипотезы проводится по критерию Шапиро-Уилка (п. В.3.3):

$$b = 1,7805; W_{\text{расч}} = 0,967;$$

$$W_{\text{табл}}(0,95;17) = 0,892 \text{ (таблица Д.2 приложения Д);}$$

$$W_{\text{табл}}(0,95;17) < W_{\text{расч}} (0,892 < 0,967).$$

Значит, гипотеза о нормальном распределении принимается.

Г.5 Установление значения аттестуемых характеристик CaO в СО (п.В.3.4.1).

Так как распределение СНР нормальное, то в качестве значения аттестованного содержания CaO принимают общее среднее содержание $\bar{X} = \hat{A} = 33,76$, которое является опорным значением в ОК при оценке качества работы лабораторий.

По формулам В.4, В.11, В.12 рассчитывают значение СКО результатов анализа, погрешность аттестации и коэффициент точности установления определяемого значения компонента, соответственно:

$$S_L = 0,45; \Delta_A = 0,23; K = 0,2 \quad (K_{\text{расч}} < 0,4).$$

Г.6 Оценка качества работы ИЛ.

Г.6.1 Проверка прецизионности (воспроизводимости) результатов МСИ.

С помощью F -критерия проверяют соответствие полученного значения S_L допустимому, σ_d (п. В.4). В соответствии с п. Б.6 значение $\sigma_{d,r} = 1,8\%; \sigma_d = 0,61$.

Значение $F_{\text{расч}} < 1$, $F_{\text{табл}}(17, \infty) = 1,6$ (таблица Д.8 приложения Д) при $P = 0,95$, следовательно межлабораторная воспроизводимость удовлетворяет требованиям, принятым в отрасли. В этом случае для оценки качества работы ИЛ используют классификационную шкалу (п. В.4.3.1).

Г.6.2 Проверка точности результатов МСИ.

Г.6.2.1 Вычисляют отклонения $(\bar{x}_j - \hat{A})$ (таблица Г.2).

Г.6.2.2 Вычисляют нормативы (пределы) контроля для $(\bar{x}_j - \hat{A})$:

$$\Delta_p = \sigma_d = 0,61, P = 0,68; \Delta_p = 2 \cdot \sigma_d = 1,22\%, P = 0,95.$$

$$\hat{A} = 33,76 \text{ и } \Delta_A = 0,23 \text{ (определены в процессе аттестации СО).}$$

Г.6.2.3 Сопоставляют вычисленные отклонения $(\bar{x}_j - \hat{A})$ с нормативами контроля и по классификационной шкале (п. В.4.3.1) присваивают результату $\bar{x}_j$ литер качества (таблица Г.2).

Проведенный анализ результатов МСИ показал, что по методическим причинам выбросов нет, при оценке крайних результатов выявлен один выброс (лаборатория №4). Отличное качество результатов (литер А) наблюдается в шести лабораториях, приемлемое (литер В) – в восьми, удовлетворительное (литер С) – в трех.

При проведении МСИ были использованы три химических и одна химико-спектральная методики НСАМ. Результаты оценки качества работы ИЛ по примененным методикам, приведенные в таблице Г.3, показывают, что в целом применение методик в ИЛ находится на хорошем уровне.

Полученные сведения сообщаются в ИЛ (п.6.10).

Таблица Г.3

Результаты оценки качества работы лабораторий по примененным методикам

Литер качества	Методики анализа, количество СНР, $\bar{x}_j$				$\sum$ СНР	%
	172-хс	163-х	138-х	230-х		
A	1	2	1	2	6	33,3
B	1	3	4	-	8	44,4
C	-	2	1	-	3	16,7
D	1	-	-	-	1	5,6
$\sum$ СНР	3	7	6	2	18	100

Пример 3 – Для проверки качества результатов анализа MgO в баритовых рудах проведены МСИ с использованием ОСО баритовой руды по первой схеме (п.Б.2) с использованием различных методов анализа.

Результаты оценки качества работы лабораторий приведены в таблице Г.4.

Таблица Г.4

Результаты оценки качества работы лабораторий

Мет. л-рия	Значение аттестованного содержания, $\hat{A}$, %	Значения СНР, $\bar{x}_j$, %	Отклонение, %		Нормативы (пределы) контроля, Δ_p		
			$ \bar{x}_j - \bar{X} $	$ \bar{x}_j - \hat{A} $	S_L , $P=0,68$	$2 \cdot S_L$, $P=0,95$	$> 2 \cdot S_L$
1	7,92	9,10	0,45	1,18		+	
2		8,14	0,51	0,22	+		
3		7,99	0,66	0,07	+		
4		8,25	0,40	0,33	+		
5		9,89	1,24	1,97			+
6		8,80	0,15	0,88		+	
7		8,36	0,29	0,44	+		
Σ		60,53					

Г.7 С помощью критерия Диксона (п.В.1) проверяют наличие выбросов:

$$\bar{x}_1 = \bar{x}_{\min} = 7,99,$$

$$\bar{x}_n = \bar{x}_{\max} = 9,89.$$

Отношения $Q_{\min}$ и $Q_{\max}$ (формулы таблицы В.1) равны:

$$Q_{\min} = 0,079 \text{ и } Q_{\max} = 0,416, \quad Q_{\max}(0,90;7) = 0,434.$$

Так как $Q_{\text{расч}} < Q_{\text{табл}}$, выбросов нет.

Г.8 Проверка прецизионности (воспроизводимости) МСИ.

Г.8.1 По формулам В.3 и В.4 вычисляют:

$$S_L^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (\bar{x}_j - \bar{X})^2}{n-1} = \frac{2,7024}{6} = 0,4504, \quad (S_L = 0,67),$$

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \bar{x}_j = \frac{60,53}{7} = 8,65.$$

Г.8.2 С помощью F -критерия проверяют соответствие S_L допустимому, σ_d (п. В.4).

Допустимое значение СКО $\sigma_{d,r} = 4,6\%$,
 $\sigma_d = 0,01 \cdot \hat{A} \cdot \sigma_{d,r} = 0,01 \cdot 7,92 \cdot 4,6 = 0,36$ (п. Б.6).

$$\text{Вычисляют значение } F_{\text{расч}} = \frac{S_L^2}{\sigma_{d,r}^2} = \frac{0,4504}{0,1296} = 3,5.$$

$F_{\text{расч}} > F_{\text{табл}}$, $F_{0,95}(6, \infty) = 2,1$ при $f_1 = f_n = n-1 = 6$ (таблица Д.8 приложения Д), следовательно, дисперсии значимо различаются, т.е. межлабораторная воспроизводимость не удовлетворяет требованиям, принятым в отрасли.

Г.9 Проверяют значимость отклонения $(\bar{X}_j - \hat{A})$ с помощью t -критерия (п. В.4.2.1). Вычисляют $\bar{d} = \bar{X}_j - \hat{A} = 8,65 - 7,92 = 0,73$;

$$t_{\text{расч}} = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{n}}{S_L} = \frac{0,73 \cdot 2,64}{0,67} = 2,88,$$

$$t_{0,05}(6) = 2,45.$$

Так как $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$, то отклонение общего среднего результатов МСИ от аттестованного статистически значимо, что свидетельствует о наличии систематической погрешности в результатах МСИ.

Г.10 В соответствии с п. В.4.2 необходимо выяснить причины неудовлетворительного качества анализов при выполнении МСИ, в том числе оценить качество результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории в соответствии с п. В.4.3.2.

Из таблицы Г.4 следует, что отклонения результатов четырех лабораторий (57%) не превосходят значения $S_L = 0,67$; результаты двух лабораторий (29%) находятся вблизи границы $2 \cdot S_L = 1,34$ и отклонение лабораторий №5 превысило $2 \cdot S_L$ (14%).

Полученное распределение погрешностей также свидетельствует о неудовлетворительном качестве анализов практически половины ИЛ – участниц МСИ.

Приложение Д
(рекомендуемое)
МАТЕМАТИКО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица Д.1

Критические значения Q -критерия (критерия Диксона)
и T -критерия (критерия Смирнова-Груббса, $P=0,95$)

n	$Q(P, n)$		$T(P, n)$
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	
3			1,15
4			1,46
5			1,67
6	0,482	0,560	1,82
7	0,434	0,507	1,94
8	0,479	0,554	2,03
9	0,441	0,512	2,11
10	0,409	0,477	2,18
11	0,517	0,576	2,23
12	0,490	0,546	2,29
13	0,467	0,521	2,33
14	0,492	0,546	2,37
15	0,472	0,525	2,41
16	0,454	0,507	2,44
17	0,438	0,490	2,48
18	0,424	0,475	2,50
19	0,412	0,462	2,53
20	0,401	0,450	2,56
21	0,391	0,440	2,58
22	0,382	0,430	2,60
23	0,374	0,421	2,62
24	0,367	0,413	2,65
25	0,360	0,406	2,66
30	-	-	2,75
35	-	-	2,81
40	-	-	2,87
45	-	-	2,91
50	-	-	2,96

Таблица Д.2

Коэффициенты a_{n-k+1} для расчета W -критерия (критерия Шапиро-Уилка)

k	n	Значение коэффициента a_{n-k+1} при n , равном									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	0,7071	0,7071	0,6872	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5739		
2	-	0,0000	0,1677	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291		
3	-	-	-	0,0000	0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141		
4	-	-	-	-	-	0,0000	0,0561	0,0947	0,1224		
5	-	-	-	-	-	-	-	0,0000	0,0399		
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

Продолжение табл. Д.2

k	n	Значение коэффициента a_{n-k+1} при n , равном									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0,5601	0,5475	0,5359	0,5251	0,5150	0,5056	0,4986	0,4968	0,4808	0,4734	
2	0,3315	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211	
3	0,2260	0,2347	0,2412	0,2460	0,2495	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565	
4	0,1429	0,1586	0,1707	0,1802	0,1878	0,1939	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085	
5	0,0695	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686	
6	0,0000	0,0303	0,0539	0,0727	0,0880	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334	
7	-	-	0,0000	0,0240	0,0433	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013	
8	-	-	-	-	0,0000	0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711	
9	-	-	-	-	-	-	0,0000	0,0163	0,0303	0,0422	
10	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0000	0,0140	

Продолжение табл. Д.2

k	n	Значение коэффициента a_{n-k+1} при n , равном									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366	0,4328	0,4291	0,4254	
2	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944	
3	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487	
4	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2150	0,2148	
5	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870	
6	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630	
7	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346	0,1372	0,1395	0,1415	
8	0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219	
9	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036	
10	0,0263	0,368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728	0,0778	0,0823	0,0863	
11	0,0000	0,0123	0,0223	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0697	
12	-	-	0,0000	0,0107	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0483	0,0537	
13	-	-	-	-	0,0000	0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381	
14	-	-	-	-	-	-	0,0000	0,0084	0,0159	0,0227	
15	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0000	0,0076	

Таблица Д.3
Критические значения W -критерия (критерия Шапиро-Уилка)

n	W	n	W	n	W
6	0,788	21	0,908	36	0,935
7	0,803	22	0,911	37	0,936
8	0,818	23	0,914	38	0,938
9	0,829	24	0,916	39	0,939
10	0,842	25	0,918	40	0,940
11	0,850	26	0,920	41	0,941
12	0,859	27	0,923	42	0,942
13	0,866	28	0,924	43	0,943
14	0,874	29	0,926	44	0,944
15	0,881	30	0,927	45	0,945
16	0,887	31	0,929	46	0,945
17	0,892	32	0,930	47	0,946
18	0,897	33	0,931	48	0,947
19	0,901	34	0,933	49	0,947
20	0,905	35	0,934	50	0,947

Таблица Д.4

Значения отношений $\frac{t(P,f)}{\sqrt{n}}$ и $\frac{t(P,f) \cdot 100}{1,96 \cdot \sqrt{n}}$ для $P=0,95$

n	$\frac{t(P,f)}{\sqrt{n}}$	$\frac{t(P,f) \cdot 100}{1,96 \cdot \sqrt{n}}$
6	1,0494	53,54
7	0,9248	47,18
8	0,8360	42,65
9	0,7687	39,22
10	0,7154	36,49
11	0,6718	34,28
12	0,6354	32,42
13	0,6043	30,83
14	0,5774	29,46
15	0,5538	28,25
16	0,5329	27,19
17	0,5142	26,23
18	0,4973	25,37
19	0,4820	24,59
20	0,4680	23,88
21	0,4552	23,22
22	0,4434	22,62
23	0,4324	22,06
24	0,4224	21,54
25	0,4128	21,06
26	0,4039	20,60
27	0,3956	20,18
28	0,3878	19,79
29	0,3804	19,41
30	0,3734	19,05
31	0,3668	18,71
32	0,3605	18,39
33	0,3546	18,09
34	0,3489	17,80
35	0,3435	17,53
36	0,3384	17,27
37	0,3334	17,01
38	0,3287	16,77
39	0,3242	16,54
40	0,3198	16,32
41	0,3156	16,10
42	0,3116	15,90
43	0,3078	15,70
44	0,3040	15,51
45	0,3004	15,33
46	0,2970	15,15
47	0,2936	14,98
48	0,2904	14,82
49	0,2872	14,65
50	0,2842	14,50

Таблица Д.5

Критические значения для суммы рангов (критерий Вилкоксона)

k	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$R_{\alpha}(k)$	3	5	7	10	13	17	21	26	31	36

k	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$R_{\alpha}(k)$	42	48	55	62	69	77	86	95	104	113

Таблица Д.6

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

n	$r-s$
6	1 - 6
7	1 - 7
8	1 - 8
9	2 - 8
10	2 - 9
11	2 - 10
12	3 - 10
13	3 - 11
14	3 - 12
15	4 - 12
16	4 - 13
17	5 - 13
18	5 - 14
19	5 - 15
20	6 - 15
21	6 - 16
22	6 - 17
23	7 - 17
24	7 - 18
25	8 - 18
26	8 - 19
27	8 - 20
28	9 - 20
29	9 - 21
30	10 - 21
31	10 - 22
32	10 - 23
33	11 - 23
34	11 - 24
35	12 - 24
36	12 - 25
37	13 - 25
38	13 - 26
39	13 - 27
40	14 - 27
41	14 - 28
42	15 - 28
43	15 - 29
44	16 - 29
45	16 - 30
46	16 - 31
47	17 - 31
48	17 - 32
49	18 - 32
50	18 - 33

Таблица Д.7

Номера членов упорядоченного ряда для определения границ доверительного интервала при расчете медианы при симметричном законе распределения ($P=0,95$)

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

Таблица Д.8

Критические значения F-критерия (критерия Фишера) для $P=0,95$

Число степеней свободы f_1										
4	5	6	8	10	12	20	24	30	40	60
2,37	2,21	2,10	1,94	1,83	1,75	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32

Примечание: $f_2 \rightarrow \infty$

Таблица Д.9

Значения критерия Стьюдента (t-критерия) (двусторонний критерий)

f	$t_{0,95}$	$t_{0,90}$
1	12,71	6,31
2	4,30	2,91
3	3,18	2,35
4	2,78	2,13
5	2,57	2,02
6	2,45	1,94
7	2,37	1,90
8	2,31	1,86
9	2,26	1,83
10	2,23	1,81
11	2,20	1,80
12	2,18	1,78
13	2,16	1,77
14	2,15	1,76
15	2,13	1,75
16	2,12	1,75
17	2,11	1,74
18	2,10	1,73
19	2,09	1,73
20	2,09	1,73
21	2,08	1,72
22	2,07	1,72
23	2,07	1,71
24	2,06	1,71
25	2,06	1,71
26	2,06	1,71
27	2,05	1,70
28	2,05	1,70
29	2,04	1,70
30	2,04	1,70
40	2,02	1,68
60	2,00	1,67
120	1,98	1,66

Приложение Е
(рекомендуемое)

ФОРМА ЗАКЛЮЧЕНИЯ О ДОПУСКЕ РАЗДЕЛЕННОГО ОБРАЗЦА
(в том числе разделенного образца, используемого в качестве образца для контроля) к применению при проведении межлабораторных сравнительных испытаний

1. Наименование образца _____
2. Изготовитель образца _____
(наименование организации-изготовителя)
3. Назначение образца _____
4. Контролируемые показатели и НД на метод испытаний _____

Таблица Е.1.

Контролируемый показатель, обозначение единицы измерений (или условной единицы)	НД на метод испытаний	Установленное значение ОК ¹	Погрешность установленного значения ОК*

* Графу заполняют для РО, используемого в качестве ОК

5. Технические данные _____
описание материала образца, сведения о расфасовке экземпляров образца,
сведения о наличии инструкции по применению образца
6. Дата выпуска и срок годности экземпляра образца _____

Образец соответствует предъявляемым к нему техническим требованиям и допускается к использованию при проведении МСИ.

Руководитель
уполномоченной
организации

подпись

расшифровка подписи

дата

Место печати

Приложение Ж
(рекомендуемое)

**ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ ЗАКЛЮЧЕНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ
УЧАСТИЯ ЛАБОРАТОРИИ В МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ
СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЯХ**

**Заключение по результатам участия лаборатории в межлабораторных
сравнительных испытаниях по контролю погрешности результатов
испытаний**

по определению _____
(обобщенное наименование группы показателей)

в образце (образцах) для контроля _____
(наименование контролируемого объекта,

_____ в _____ г.
шифр ОК)

Наименование лаборатории _____

Методика выполнения анализа _____
(наименование методики КХА)

Для каждого определенного показателя в ОК заполняют следующую форму:

Установленное значение определяемого показателя в ОК- $\hat{A}$
Результат испытания - X_j
$ x_j - \hat{A} $
Норматив контроля погрешности при $P=0,95$

Заключение по результатам контроля погрешности результатов испытаний
(излагают по каждому определяемому показателю) _____

Руководитель _____ (наименование
уполномоченной
организации) (подпись) (фамилия, имя,
отчество)

Место печати _____

Ответственный за проведение МСИ