

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Методические указания

**ПЕРВИЧНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ОБРАБОТКА АНАЛИТИЧЕСКИХ
ДАННЫХ**

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1977

СО Д Е Р Ж А Н И Е

I. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА	4
1. Основные понятия и обозначения	4
2. Выбор интервалов содержаний	6
3. Расчет среднеквадратичного отклонения	6
А. Расчет среднеквадратичного отклонения по результатам анализа одной пробы	7
Б. Расчет среднеквадратичного отклонения по результатам двух параллельных определений в m пробах	9
В. Расчет среднеквадратичного отклонения по результатам n параллельных определений компонента в m пробах (в одном интервале)	10
4. Оценка суммарной среднеквадратичной ошибки метода по данным внутрилабораторного контроля	13
II. ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА	16
1. Расчет и оценка случайной и систематической ошибок по результатам анализа стандартных образцов	17
А. Расчет и оценка случайной и систематической ошибок по результатам анализа одного стандартного образца	17
Б. Расчет и оценка случайной и систематической ошибок по результатам анализа нескольких стандартных образцов или контрольных проб	23
а) планирование эксперимента	23
б) расчеты и расположение материала	24
в) расчет и проверка значимости систематической ошибки	29
2. Сравнение методов как способ оценки правильности результатов	38
А. Сравнение методов с одинаковой точностью	39
Б. Сравнение методов с различной точностью	40
Приложение 1	42
Приложение 2	43
Приложение 3	44

Заказ № 43/70. Л-101426, 28/Ш-77г.
Объем 2,0 уч.-изд.л. Тираж 1500
Ротапринт ОЭП ВИССа

ПЕРВИЧНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА
АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Методические указания рассмотрены и рекомендованы Бюро Научного совета по аналитическим методам для использования их в аналитических лабораториях системы Министерства геологии СССР.

Председатель НСАМ

Г.В.Остроумов

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

Метрологические характеристики аналитического метода устанавливаются в следующих случаях:

- 1) при разработке нового метода;
- 2) в период освоения и внедрения метода в практику производственной лаборатории;
- 3) в процессе массовой работы.

Для того, чтобы судить о возможности использования того или иного метода для анализа определенного вида минерального сырья, необходимо знать две его характеристики - правильность и воспроизводимость, в общем случае зависящие от природы (вида, типа) анализируемого материала и от содержания в нем определяемого компонента. Таким образом, применимость метода можно рассматривать только по отношению к некоторой области содержания компонента (напр., 0,01-0,2% или 10-50%) и к некоторому виду сырья (железные руды, полиметаллические руды, глины и т.д.).

I. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ
АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

I. Основные понятия и обозначения

Воспроизводимость результатов определения зависит от случайной ошибки метода анализа, которая определяется разбросом результатов единичных измерений вокруг среднего значения.

Метрологической характеристикой случайной ошибки метода анализа является среднеквадратичное отклонение результатов измерения от среднего значения результата.

Абсолютное среднеквадратичное отклонение S (стандартное отклонение) равно корню квадратному из дисперсии:

$$S = \sqrt{S^2}, \quad (1)$$

где S^2 - дисперсия.

Дисперсией называется сумма квадратов отклонений результатов измерений от их среднего значения, деленная на число степеней свободы. Число степеней свободы зависит от способа вычисления дисперсии. Если для расчета дисперсии используется n измерений C_1, \dots, C_n , то число степеней свободы равно $n-1$, а дисперсия равна

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}, \quad (2)$$

где C_i - единичное измерение;

\bar{C} - среднее из результатов измерения.

Относительное среднеквадратичное отклонение S_z равно

$$S_z = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100\% \quad (3)$$

На практике оценка воспроизводимости основывается на ограниченном экспериментальном материале и поэтому может быть лишь приближенной и иметь вероятностный характер.

Значения среднего результата, дисперсия, среднеквадратичного отклонения, полученные по экспериментальным данным (по выборке), называются, в отличие от теоретических (истинных), выборочными значениями перечисленных параметров.

Выборочные значения параметров обычно обозначаются латинскими буквами, теоретические - греческими.

Параметр	В теории	На практике (выборочные)
Среднее из результатов	μ	\bar{C}
Дисперсия	σ^2	S^2
Среднеквадратичное отклонение абсолютное	σ	S
Среднеквадратичное отклонение относительное	σ_z	S_z

Теоретическим значением содержания компонента в стандартном образце является то, которое указано в паспорте; среднее же содержание (\bar{C}), рассчитанное по n результатам измерения (C_1, \dots, C_n), является выборочным.

Теоретическое значение среднеквадратичного отклонения для методов анализа III категории регламентируется "Инструкцией по внутрилабораторному контролю", утвержденной Минздравом СССР 15 сентября 1971 г. Относительное среднеквадратичное отклонение равно

$$\sigma_z = \frac{D}{2,8}, \quad (4)$$

где D - допуск из инструкции по внутрилабораторному контролю.

Выборочное значение среднеквадратичного отклонения S_z рассчитывают по экспериментальным данным, например, по n результатам измерений содержания компонента в пробе (C_1, \dots, C_n), согласно формуле 3.

Запас точности Z определяется как отношение теоретического среднеквадратичного отклонения σ_z к выборочному значению S_z :

$$Z = \frac{\sigma_z}{S_z}, \quad (5)$$

х) Запас точности рассчитывают для интервалов содержаний, указанных в инструкции по внутрилабораторному контролю. Теоретическое значение среднеквадратичного отклонения ($\sigma_z = D/2,8$) делят на выборочное значение среднеквадратичного отклонения, определяемого для интервала концентрации, соответствующего инструкции по внешнему контролю, или для более широкого интервала при применении физических методов (см. пример стр. 38).

Если $Z < 0,7$, метод анализа не может быть отнесен к III категории. Чем больше величина Z , тем лучше! воспроизводимость обладает метод.

2. Выбор интервалов содержания

Известно, что среднеквадратичное отклонение, которое фактически является погрешностью измерения, зависит от определяемого содержания. Отсюда следует, что среднеквадратичное отклонение целесообразно рассчитывать для такого интервала содержаний, в котором еще сохраняется постоянство среднеквадратичной ошибки. Интервалы содержаний рекомендуется высчитать в соответствии с инструкцией по внешне лабораторному контролю, например, 0,5-1,99%. В некоторых случаях этот интервал может быть расширен. Так, для спектроаналитических методов характерно постоянство относительной среднеквадратичной ошибки практически во всем диапазоне концентраций за исключением верхней и нижней границы этого диапазона. Поэтому при оценке воспроизводимости в одной выборке могут быть объединены пробы с разным содержанием компонента.

3. Расчет среднеквадратичного отклонения

Среднеквадратичное отклонение (ошибка измерения) может быть вычислено различными способами в зависимости от постановки опыта.

При разработке нового метода и при освоении метода в производстве можно воспользоваться одним из трех приведенных ниже способов (А, Б и В). Предпочтительным является третий способ, при котором анализу подвергаются различные пробы. При этом легче набрать необходимое число измерений.

Повторные определения, используемые для подчета среднеквадратичного отклонения, следует выполнять в разное время, чтобы не было взаимной зависимости между параллельными определениями.

Для того, чтобы выборка была достаточно представительной, число результатов анализа в определенном интервале содержаний должно быть не менее пятнадцати. Во всех примерах для упрощения расчетов взято малое число результатов определений.

А. Расчет среднеквадратичного отклонения по результатам анализа одной пробы

Имеется выборка из n результатов определения: C_1, C_2, \dots, C_n . Среднее содержание рассчитывают по формуле

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

где C_i - результаты единичных определений;

\bar{C} - среднее содержание;

n - число результатов анализа пробы ($n \geq 15$).

Выборочную (эмпирическую) дисперсию вычисляют по формуле:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}$$

Выборочное абсолютное среднеквадратичное отклонение s вычисляют следующим образом: $s = \sqrt{s^2}$

Выборочное относительное среднеквадратичное отклонение (в отн. %) рассчитывают по формуле: $s_z = \frac{s}{\bar{C}} \cdot 100$

Запас точности вычисляют по формуле $Z = \frac{s_z}{2,8} = \frac{s}{2,8 \bar{C}}$

Пример I. Определялось олово в стандартном образце 1.0500 (аттестованное содержание $C_0 = 0,34\%$) фотометрическим методом. Интервал определяемых содержаний 0,2-0,499%.

№ пп	Результаты единичного измерения C_i	Отклонение результата единичного измерения от среднего, умноженное ^{x)} на 10^2 ($C_i - \bar{C}$) $\cdot 10^2$	Квадрат отклонения $(C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^4$
	2	3	4
I	0,32	+1	1
2	0,31	0	0
3	0,32	+1	1
4	0,32	+1	1
5	0,33	+2	4
6	0,29	-2	4
7	0,31	0	0

x) Разность ($C_i - \bar{C}$) умножают на 10^2 , чтобы избежать дробных чисел.

I	2	3	4
8	0,30	-1	1
9	0,31	0	0
10	0,29	-2	4
11	0,31	0	0
12	0,33	+2	4
13	0,33	+2	4
14	0,32	+1	1
15	0,33	+2	4
$\sum_{i=1}^{15} C_i = 4,72$		$\sum_{i=1}^{15} (C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^4 = 29$	

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^{15} C_i}{n} = \frac{4,72}{15} = 0,31;$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{15} (C_i - \bar{C})^2}{n-1} = \frac{29 \cdot 10^{-4}}{14} = 0,0002;$$

$$s = \sqrt{s^2} = 0,014;$$

$$s_z = \frac{s}{\bar{C}} \cdot 100 = \frac{0,014 \cdot 100}{0,31} = 4,5\%;$$

$$Z = \frac{D}{2,8 \cdot s_z} = \frac{9,6}{4,5} = 2,1;$$

$$G_z = \frac{D}{2,8} = 9,6\% \text{ для интервала содержаний } 0,2-0,499\%.$$

Относительная ошибка $s_z = 4,5\%$ характеризует воспроизводимость метода. В данном случае не учитывается систематическая составляющая ошибки метода (см. пример 6).

Б. Расчет среднеквадратичного отклонения по результатам двух параллельных определений в m пробах

Для анализа берут 15 проб на каждый интервал содержания ($m \geq 15$) и вычисляют разность (d_i) между результатами параллельных определений в каждой пробе ($d_i = C_{i1} - C_{i2}$).

№ пробы	Первое определение	Второе определение	$d_i = C_{i1} - C_{i2}$
1	C_{11}	C_{12}	d_1
2	C_{21}	C_{22}	d_2
.	.	.	.
.	.	.	.
m	C_{m1}	C_{m2}	d_m

Среднее содержание \bar{C} по всем измерениям^{х)}, выборочную дисперсию s^2 , относительное среднеквадратичное отклонение s_z и запас точности Z вычисляют по следующим формулам:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{k=1}^{2m} C_k}{2m}; \quad s^2 = \frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{2m};$$

$$s_z = \frac{s}{\bar{C}} \cdot 100\%; \quad Z = \frac{D}{2,8 \cdot s_z}$$

Пример 2. Определялось содержание W роданидно-колориметрическим методом. Интервал содержания 0,1-0,199%.

№	Первое определение C_{i1}	Второе определение C_{i2}	$d_i = C_{i1} - C_{i2}$	$d_i^2 \cdot 10^4$
1	2	3	4	5
1	0,15	0,14	0,01	1
2	0,18	0,17	0,01	1

х) Порядковый номер измерения обозначается буквой k ($k=1, 2, 3, \dots, 2m$).

1	2	3	4	5
3	0,16	0,16	0,00	0
4	0,21	0,19	0,02	4
5	0,19	0,18	0,01	1
6	0,14	0,13	0,01	1
7	0,10	0,10	0,00	0
8	0,13	0,11	0,02	4
9	0,13	0,12	0,01	1
10	0,15	0,13	0,02	4
11	0,18	0,19	-0,01	1
12	0,18	0,16	0,02	4
13	0,20	0,19	0,01	1
14	0,11	0,10	0,01	1
15	0,15	0,12	0,03	9
16	0,21	0,18	0,03	9

Сумма 2,57 2,37 42

$$m = 16; \bar{C} = \frac{\sum_{k=1}^{2m} C_k}{2m} = \frac{2,57 + 2,37}{2 \times 16} = \frac{4,94}{32} = 0,15\%$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{2m} = \frac{42 \cdot 10^{-4}}{32} = 0,00013; s = \sqrt{s^2} = 0,0115;$$

$$s_z = \frac{s}{\bar{C}} \cdot 100 = \frac{0,0115}{0,15} \cdot 100 = 7,7\%$$

$$Z = \frac{D}{2,8 \cdot s_z} = \frac{12}{7,7} = 1,6; \frac{D}{2,8} = 12\%$$

В. Расчет среднеквадратичного отклонения по результатам n параллельных определений компонента в m пробах (в одном интервале)

Число параллельных определений n одинаково для всех проб. Число проб на один интервал больше или равно десяти ($m \geq 10$), а число параллельных определений больше или равно трем ($n \geq 3$).

№ пробы	Первое определение	Второе определение	n -ое определение	Сумма результатов n определений в i -той пробе
1	C_{11}	C_{12} C_{1n}	$\sum_{j=1}^n C_{1j}$
2	C_{21}	C_{22} C_{2n}	$\sum_{j=1}^n C_{2j}$
...
m	C_{m1}	C_{m2} C_{mn}	$\sum_{j=1}^n C_{mj}$

Среднее значение содержания по всем измерениям рассчитывают по формуле:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n C_{ij}}{mn}$$

где j - номер определения ($j = 1, 2, \dots, n$);
 i - номер пробы ($i = 1, 2, \dots, m$).

Выборочная дисперсия (s^2), относительное среднеквадратичное отклонение (s_z) и запас точности (Z) вычисляют по формулам:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n C_{ij}^2 - \frac{(\sum_{j=1}^n C_{ij})^2}{n}}{m(n-1)}$$

$$s_z = \frac{s}{\bar{C}} \cdot 100\%$$

$$Z = \frac{D}{2,8 s_z}$$

Пример 3. Определялось содержание W роданидно-колориметрическим методом. Интервал содержаний - 0,1-0,199%.

№	Первое опре- деление: C_{i1}	Второе опре- деление: C_{i2}	Третье опре- деление: C_{i3}	Суммы $\sum_{j=1}^n C_{ij}$	Квадраты C_{ij}			Квадраты сумм
					C_{i1}^2	C_{i2}^2	C_{i3}^2	
1	0,15	0,14	0,15	0,44	0,0225	0,0196	0,0225	0,1936
2	0,18	0,17	0,16	0,51	0,0324	0,0289	0,0256	0,2601
3	0,16	0,16	0,15	0,47	0,0256	0,0256	0,0225	0,2209
4	0,21	0,19	0,20	0,60	0,0441	0,0361	0,0400	0,3600
5	0,19	0,18	0,17	0,54	0,0361	0,0324	0,0289	0,2916
6	0,14	0,13	0,14	0,41	0,0196	0,0169	0,0196	0,1681
7	0,10	0,10	0,11	0,31	0,0100	0,0100	0,0121	0,0961
8	0,13	0,11	0,12	0,36	0,0169	0,0121	0,0144	0,1296
9	0,13	0,12	0,10	0,35	0,0169	0,0144	0,0100	0,1225
10	0,15	0,13	0,15	0,43	0,0225	0,0169	0,0225	0,1849
Сумма			4,42	0,2466	0,2129	0,2181	2,0274	

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n C_{ij}}{m \cdot n} = \frac{4,42}{10 \times 3} = 0,15$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n C_{ij}^2}{m(n-1)} - \frac{\sum_{i=1}^m \left(\sum_{j=1}^n C_{ij}\right)^2}{n^2} = \frac{(0,15^2 + 0,18^2 + \dots + 0,10^2 + 0,15^2) - \frac{0,44^2 + \dots + 0,43^2}{3}}{10 \times 2} = \frac{0,2466 + 0,2129 + 0,2181 - \frac{2,0274}{3}}{10 \times 2} = \frac{0,6776 - 0,6758}{20} = 0,0001$$

$$s = 0,01; \quad S_z = \frac{0,01}{0,15} \cdot 100 = 6,7\%$$

$$t = \frac{D}{2,8 S_z} = \frac{1,2}{6,7} = 1,8; \quad \frac{D}{2,8} = 12\%$$

4. Оценка суммарной среднеквадратичной ошибки метода по данным внутрилабораторного контроля

Если метод освоен и в лаборатории имеется большой фактический материал по текущему контролю производственной работы, то достаточно точную оценку случайной ошибки метода анализа получают по данным внутрилабораторного контроля.

Используя результаты внутрилабораторного контроля за достаточно большой промежуток времени (например, за год), набирают некоторое количество пар "основной результат анализа - контрольный результат анализа" ($m \geq 30$). При этом необходимо сгруппировать результаты анализов, подлежащие статистической обработке, по следующим признакам:

- определяемый элемент;
- интервал содержания^х;

в) метод определения;

г) объекты исследования (химический и вещественный состав проб).

Расчет выполняют по следующей схеме:

№ пробы	Основной результат C_{i1}	Контрольный результат C_{i2}	$d_i = C_{i1} - C_{i2}$
1	C_{11}	C_{12}	d_1
2	C_{21}	C_{22}	d_2
⋮	⋮	⋮	⋮
m	C_{m1}	C_{m2}	d_m

$$d_i = C_{i1} - C_{i2}$$

где C_{i1} - основной результат анализа i -той пробы, выполненного данным методом;

C_{i2} - контрольный результат анализа, выполненного данным методом;

d_i - расхождение.

^х Интервалы содержания соответствуют интервалам, принятым в инструкции по внутрилабораторному контролю, утвержденной Миннегос СССР 15.IX.1971 г.

По этим данным рассчитывают абсолютное среднеквадратичное отклонение

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_{i1} - C_{i2})^2}{2m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m d_i^2}{2m}}$$

где m - число проб.

Относительное экспериментальное среднеквадратичное отклонение рассчитывают по формуле:

$$s_z = \frac{s}{\bar{C}} \cdot 100\%$$

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

Величину \bar{C} и запас точности Z вычисляют по формулам:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{k=1}^{2m} C_k}{2m}$$

$$Z = \frac{s_z}{s} = \frac{D}{2,88s_z}$$

Пример 4. За достаточно большой период времени набрано $m=30$ пар "основной результат - контрольный результат" определений W роданично-колориметрическим методом. Интервал содержания $0,2-0,499\%$.

№ проба	Основной результат C_{i1}	Контрольный результат C_{i2}	$d_i = C_{i1} - C_{i2}$	$(d_i)^2 \cdot 10^4$
1	2	3	4	5
1	0,41	0,42	-0,01	1
2	0,33	0,28	0,05	25
3	0,39	0,38	0,01	1
4	0,28	0,25	0,03	9
5	0,26	0,25	0,01	1
6	0,23	0,21	0,02	4
7	0,34	0,33	0,01	1
8	0,43	0,45	-0,02	4

1	2	3	4	5
9	0,30	0,33	-0,03	9
10	0,23	0,29	-0,06	36
11	0,36	0,36	0,00	0
12	0,38	0,39	-0,01	1
13	0,25	0,27	-0,02	4
14	0,26	0,34	-0,08	64
15	0,40	0,38	0,02	4
16	0,49	0,43	0,06	36
17	0,48	0,42	0,06	36
18	0,49	0,47	0,02	4
19	0,38	0,40	-0,02	4
20	0,21	0,19	0,02	4
21	0,19	0,20	-0,01	1
22	0,20	0,20	0,00	0
23	0,25	0,24	0,01	1
24	0,26	0,25	0,01	1
25	0,44	0,47	-0,03	9
26	0,29	0,29	0,00	0
27	0,25	0,25	0,00	0
28	0,31	0,32	-0,01	1
29	0,43	0,43	0,00	0
30	0,36	0,34	0,02	4
Сумма	9,83	9,83		230

$$\bar{C} = \frac{\sum_{k=1}^{2m} C_k}{2m} = \frac{19,66}{2,30} = 0,33$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{i1} - C_{i2})^2}{2m} = \frac{0,0230}{2,30} = 0,00038 \quad s = 0,02$$

$$s_z = \frac{0,02}{0,33} \cdot 100 = 6,1\%$$

$$\text{Запас точности } Z = \frac{D}{2,8 \cdot s_z} = \frac{10}{6,1} = 1,6; \frac{D}{2,8} = 10\%$$

I. Расчет и оценка случайной и систематической ошибок по результатам анализа стандартных образцов

A. Расчет и оценка случайной и систематической ошибок по результатам анализа одного стандартного образца

II. ПРАВИЛЬНОСТЬ МЕТОДА

Правильность метода характеризуется постоянными отклонениями результатов анализа от истинного содержания элементов в пробах. Эти отклонения вызываются систематическими ошибками.

По экспериментальным данным определяют среднее систематическое расхождение, значимость которого оценивают с помощью статистических методов. Экспериментальные данные могут быть получены:

1. При анализе стандартных образцов состава (СОС) и контрольных смесей, приготовленных из СОС;
2. При сравнении результатов анализа одних и тех же проб двумя методами - разрабатываемым и утвержденным.

Наиболее надежным способом выявления систематических расхождений является сравнение результатов анализа СОС, выполненного исследуемым методом, с установленным содержанием компонента в СОС. Этот способ применим при разработке нового метода, при освоении и внедрении метода и в процессе массовой работы. К сожалению, воспользоваться им можно далеко не во всех случаях. Как и при изучении воспроизводимости метода, правильность метода должна быть проверена во всем интервале содержания, для которого рекомендуется метод. Но исследователь не всегда располагает набором СОС с содержаниями, охватывающими весь этот интервал. Контрольные же смеси, приготовленные из СОС, позволяют охватить более широкий диапазон содержания.

По результатам анализа СОС и контрольных смесей можно вычислить суммарную случайную ошибку метода (S_{Σ}), более представительную, чем ошибка воспроизводимости. Она характеризует разброс результатов измерения вокруг истинного (установленного) содержания определяемого элемента в СОС.

Для того, чтобы вычислить случайные ошибки (ошибки воспроизводимости и суммарные ошибки) и систематические отклонения, анализируют один СОС m раз ($m \geq 10$). Расчет выполняют по следующей схеме:

Паспортное содержание компонента $C_0, \%$	Результаты определения $C_i, \%$	$X_i = C_i - C_0$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	X_i^2
$\mu = C_0$	C_1	X_1	$X_1 - \bar{X}$	$(X_1 - \bar{X})^2$	X_1^2
	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
	C_m	X_m	$X_m - \bar{X}$	$(X_m - \bar{X})^2$	X_m^2
Сумма		$\sum X_i$		$\sum (X_i - \bar{X})^2$	$\sum X_i^2$

Ошибку воспроизводимости без учета систематической составляющей вычисляют по формуле

$$S_{\text{воспр.}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C})^2}{m-1}}$$

где \bar{X} - среднее значение X_i , \bar{C} - среднее значение C_i

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m}; \quad \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^m C_i}{m}$$

$S_{\text{воспр.}}$ - среднеквадратичное отклонение результатов анализа от среднего результата.

$$S_{\text{воспр.}} = S_X,$$

где S_x - среднеквадратичное отклонение величин X_i от \bar{X} среднего.

Суммарную случайную ошибку (S_Σ), характеризующую отклонение результатов анализа от истинного значения (в данном случае от паспортного содержания компонента в СОС), вычисляют по формуле:

$$S_\Sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m X_i^2}{m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_i - C_0)^2}{m}}$$

Относительное среднеквадратичное отклонение (суммарное) равно:

$$(S_\Sigma)_{\%} = \frac{S_\Sigma}{C_0} \cdot 100\%$$

Абсолютное систематическое отклонение вычисляют по формуле:

$$\bar{d} = \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_i - C_0)}{m}$$

Значимость систематического отклонения проверяют двумя способами:

а) по t -критерию:

$$t = \frac{\bar{d} \cdot \sqrt{m}}{S_d}$$

$$S_d = S_{\text{воспр.}}$$

где \bar{d} - абсолютное систематическое отклонение;

S_d - абсолютное среднеквадратичное отклонение разностей $(C_i - C_0)$ от средней разности;

t - критерий Стьюдента.

Расчитанное таким образом значение t сравнивают с табличным значением $t_{\text{табл.}}$ (см. Приложение I) для уровня значимости α и числа степеней свободы $f = m - 1$. Если

$t_{\text{расч.}} \leq t_{\text{табл.}}$, то систематическое расхождение можно считать незначимым; если $t_{\text{расч.}} > t_{\text{табл.}}$, то систематическое расхождение значимо.

б) по U -критерию:

$$U = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{S_z} = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{\frac{\mathcal{D}}{2,8}}$$

где \mathcal{D} - допуск из Инструкции по внутрилабораторному контролю;

\bar{d}_z - относительное систематическое расхождение

$$\bar{d}_z = \frac{\bar{d}}{C_0} \cdot 100\%$$

Систематическое расхождение незначимо, если

$$\frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{\frac{\mathcal{D}}{2,8}} \leq 1,96 \quad \text{или}$$

$$\frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{\mathcal{D}} \leq 0,7$$

Применение U -критерия целесообразно, если запас точности достаточно велик и систематическая ошибка значима на фоне ошибки воспроизводимости. U -критерий позволяет выяснить, значимо ли систематическое расхождение, регламентируемое допусками \mathcal{D} .

Пример 5^х. При определении олова в СО-322 ($\mu = C_0 = 0,34$) фотоколориметрическим методом были получены следующие результаты:

№	C_i	$(C_i - \bar{C}) \cdot 10^2$	$(C_i - \bar{C})^2 \cdot 10^4$	$(C_i - C_0) \cdot 10^2$	$(C_i - C_0)^2 \cdot 10^4$
I	2	3	4	5	6
1	0,32	+1	1	-2	4
2	0,31	0	0	-3	9
3	0,32	+1	1	-2	4
4	0,32	+1	1	-2	4
5	0,33	+2	4	-1	1
6	0,29	-2	4	-5	25
7	0,31	0	0	-3	9
8	0,30	-1	1	-4	16
9	0,31	0	0	-3	9
10	0,29	-2	4	-5	25
II	0,31	0	0	-3	9

х) Сравнить с примером I.

I	2	3	4	5	6
12	0,33	+2	4	-1	1
13	0,33	+2	4	-1	1
14	0,32	+1	1	-2	4
15	0,33	+2	4	-1	1
Сумма	4,72		29	-38	122

$$s_{\text{воспр.}} = \sqrt{\frac{29 \cdot 10 \cdot 10^{-4}}{14}} = \sqrt{0,0002} = 0,014 \quad \bar{c} = 0,31$$

$$(s_{\text{воспр.}})_z = 4,5\%$$

$$s_{\Sigma} = \sqrt{\frac{122 \cdot 10^{-4}}{15}} = \sqrt{8,13 \cdot 10^{-4}} = 2,85 \cdot 10^{-2} = 0,0285$$

$$(s_{\Sigma})_z = \frac{0,0285}{0,34} \cdot 100 = 8,4\%$$

$$\bar{d} = \frac{-38 \cdot 10^{-2}}{15} = -2,5 \cdot 10^{-2} = -0,025$$

а) проверка по t -критерию:

$$t_{\text{расч.}} = \frac{10,025 \cdot \sqrt{15}}{0,014} = 6,9; \quad t_{0,05(14)} = 2,15;$$

$t_{\text{расч.}} > t_{\text{табл.}}$; следовательно, систематическое расхождение значимо.

б) проверка по U -критерию:

$$|d| = \frac{|-0,025|}{0,34} \cdot 100 = 7,3\%; \quad \sigma_z = \frac{2}{2,8} = 9,6$$

$$U = \frac{7,3 \cdot \sqrt{15}}{9,6} = \frac{7,3 \cdot 3,9}{9,6} = 2,97; \quad U_{0,05} = 1,96$$

$U_{\text{расч.}} > U_{\text{табл.}}$; следовательно, систематическое расхождение значимо.

Если проверяется физический метод анализа, то приходится оперировать с относительными величинами:

$$X_i = \frac{C_i}{C_0}$$

Относительная ошибка воспроизводимости рассчитывается в этом

случае по формуле

$$(s_{\text{воспр.}})_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left(\frac{C_i}{\bar{C}} - 1\right)^2}{m - 1}} \cdot 100\%$$

Суммарная случайная ошибка (относительная), характеризующая отклонение результатов от истинного значения (в данном случае истинное значение $\frac{C_i}{C_0}$ равно 1), вычисляют по формуле

$$(s_{\Sigma})_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left(\frac{C_i}{C_0} - 1\right)^2}{m}} \cdot 100\%$$

Относительное систематическое отклонение равно:

$$\bar{d}_z = (\bar{X} - 1) \cdot 100\%, \quad \text{где } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^m X_i}{m}$$

Значимость проверяют по t -критерию:

$$t = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{(s_{\text{воспр.}})_z}$$

Если $Z > 1,4$, составляют отношение

$$U = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{\sigma_z} = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{m}}{2,8}$$

Пример 6. Для проверки правильности рентгеноспектрального метода определения Fe_2O_3 стандартный образец гранодиорита (паспортное содержание $C_0 = 6,74\%$) анализировали десять раз ($m = 10$). Интервал содержаний Fe_2O_3 5-9,99%. Так как метод физический, при расчетах оперируют с относительными величинами:

$$X_i = \frac{C_i}{C_0},$$

где C_i - результат анализа; C_0 паспортное содержание Fe_2O_3 в стандартном образце.

Паспортное содерж. $C_0, \%$	Результаты анализа $C_i, \%$	$X_i = \frac{C_i}{C_0}$	$\left \frac{C_i}{C_0} - 1\right $	$\left(\frac{C_i}{C_0} - 1\right)^2$	$X_i - 1$	$(X_i - 1)^2 \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6	7
6,74	6,73	0,999	0,013	0,000169	-0,001	1

I	2	3	4	5	6	7
6,61	0,981	0,005	0,000025	-0,019	361	
6,61	0,981	0,005	0,000025	-0,019	361	
6,71	0,996	0,010	0,000100	-0,004	16	
6,57	0,975	0,011	0,000121	-0,025	625	
6,85	1,016	0,030	0,000900	0,016	256	
6,54	0,970	0,016	0,000256	-0,030	900	
6,58	0,976	0,010	0,000100	-0,024	576	
6,78	1,006	0,020	0,000400	0,006	36	
6,46	0,958	0,028	0,000784	-0,042	1764	
Сумма	66,44	9,858	0,002880		4896	

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{m} = \frac{9,858}{10} = 0,986; \quad \bar{C} = 6,64$$

$$(\delta_{\text{воспр.}})_Z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \left(\frac{C_i}{\bar{C}} - 1\right)^2}{m-1}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{0,002880}{9}} \cdot 100 = \sqrt{0,000320} \cdot 100 = 0,018 \cdot 100 = 1,8\%$$

$$Z = \frac{D}{2,8 \cdot (\delta_{\text{воспр.}})_Z} = \frac{4,3}{1,8} = 2,4; \quad \frac{D}{2,8} = 4,3$$

$$(\delta_{\Sigma})_Z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}{m}} \cdot 100 = \sqrt{\frac{0,004896}{10}} \cdot 100 = \sqrt{0,0005} \cdot 100 = 0,023 \cdot 100 = 2,3\%$$

$$\bar{d}_Z = (\bar{X} - 1) \cdot 100 = (0,986 - 1) \cdot 100 = -0,014 \cdot 100 = -1,4\%$$

а) проверка по t -критерию:

$$t_{\text{расч.}} = \frac{|\bar{d}_Z| \cdot \sqrt{m}}{(\delta_{\text{воспр.}})_Z} = \frac{1,4 \cdot \sqrt{10}}{1,8} = \frac{4,42}{1,8} = 2,45;$$

$$t_{0,05(9)} = 2,26$$

$t_{\text{расч.}} > t_{\text{табл.}}$; следовательно, систематическое расхождение значимо на фоне ошибки воспроизводимости;

б) проверка по U -критерию:

$$U = \frac{|\bar{d}_Z| \cdot \sqrt{m}}{\sigma_Z} = \frac{|\bar{d}_Z| \cdot \sqrt{m}}{\frac{D}{2,8}} = \frac{1,4 \cdot \sqrt{10}}{4,3} = \frac{4,42}{4,3} = 1,03$$

$D = 12$ для интервала содержания 5-9,99%.

$U_{0,05} = 1,96$; $U_{\text{расч.}} < U_{\text{табл.}}$: следовательно, систематическое расхождение незначимо на фоне допустимой ошибки для метода анализа III категории.

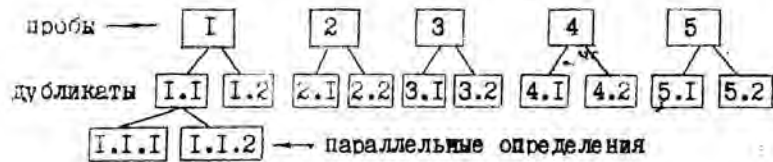
Б. Расчет и оценка случайной и систематической ошибок по результатам анализа нескольких стандартных образцов или контрольных проб

Для расчета и оценки суммарной случайной ошибки анализа целесообразно использовать метод дисперсионного анализа. Преимущество этого метода планирования состоит в том, что он позволяет рассчитать случайную ошибку на составляющие, обусловленные составом анализируемых проб, временным фактором и воспроизводимостью, а также позволяет рассчитать систематические расхождения, значимость которых оценивается с помощью t - или U -критерия (см. выше).

а) Планирование эксперимента

Эксперимент планируется следующим образом. Для интервала концентраций определяемого компонента, в котором еще сохраняется постоянство ошибки определения, берут $K \geq 8$ контрольных проб, приготовленных определенным образом (см. Приложение 3). Каждую из проб делят на $m \geq 2$ частей. Все пробы зашифровывают в двумя последовательными партиями направляют на анализ.

Схема эксперимента



Вторую партию, содержащую дубликаты проб первой партии, направляют на анализ после получения результатов по первой партии. Анализ контрольных проб состоит из $n \geq 2$ параллельных определений.

При такой схеме планирования суммарная случайная ошибка метода анализа σ_{Σ}^2 складывается из следующих составляющих:

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_b^2 + \sigma_T^2 + \sigma_C^2,$$

где σ_b^2 - средняя квадратичная ошибка, обусловленная неконтролируемыми факторами, быстро меняющимися во времени (мера рассеяния результатов повторных или параллельных определений одной и той же пробы);

σ_T^2 - ошибка, обусловленная неконтролируемыми факторами, медленно меняющимися во времени (мера рассеяния повторных определений зашифрованных дубликатов проб);

σ_C^2 - ошибка, обусловленная случайными изменениями валового состава проб.

б) Расчеты и расположение материала

Для подсчета вспомогательных сумм, необходимых при проведении дисперсионного анализа, результаты анализа располагают так, как указано в табл. I.

Таблица I

Схема расположения экспериментального материала

№ пробы п/п	Шифр пробы	Результаты параллельных определений С, %	Паспортное содержание С ₀ , %	Квадраты полученных образцов X_{ij}^2	Суммы по строкам $X_{i\cdot}$	X_{ij}^2	$\sum_{j=1}^n X_{ij}^2$	$(\sum_{j=1}^n X_{ij})^2$
I	1.1	C_{I11}	$C_{I12} \dots C_{I1n}$	$X_{I11}^2 \dots X_{I1n}^2$	$X_{I\cdot}$	$X_{I\cdot}^2$	$\sum_{j=1}^n X_{Ij}^2$	$(\sum_{j=1}^n X_{Ij})^2$
I	1.2	C_{I21}	$C_{I22} \dots C_{I2n}$	$X_{I21}^2 \dots X_{I2n}^2$	$X_{I\cdot}$	$X_{I\cdot}^2$	$\sum_{j=1}^n X_{Ij}^2$	$(\sum_{j=1}^n X_{Ij})^2$
I	1.m	C_{Im1}	$C_{Im2} \dots C_{Imn}$	$X_{Im1}^2 \dots X_{Imn}^2$	$X_{I\cdot}$	$X_{I\cdot}^2$	$\sum_{j=1}^n X_{Ij}^2$	$(\sum_{j=1}^n X_{Ij})^2$
K	K.1	C_{K11}	$C_{K12} \dots C_{K1n}$	$X_{K11}^2 \dots X_{K1n}^2$	$X_{K\cdot}$	$X_{K\cdot}^2$	$\sum_{j=1}^n X_{Kj}^2$	$(\sum_{j=1}^n X_{Kj})^2$
K	K.m	C_{Km1}	$C_{Km2} \dots C_{Kmn}$	$X_{Km1}^2 \dots X_{Kmn}^2$	$X_{K\cdot}$	$X_{K\cdot}^2$	$\sum_{j=1}^n X_{Kj}^2$	$(\sum_{j=1}^n X_{Kj})^2$

Вспомогательные суммы вычисляют на основании данных табл. I по следующим формулам:

1) сумма квадратов всех данных: $S_1 = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^n X_{ijl}^2$

2) сумма квадратов сумм по строкам, деленная на число параллельных определений:

$$S_2 = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^n X_{ij}^2}{n}$$

3) сумма квадратов сумм по каждой пробе, деленная на

число определений для каждой пробы (m):

$$S_3 = \frac{\sum_1^k \left(\sum_1^m X_{iY} \right)^2}{mn}$$

4) общий итог по графе 5 в квадрате, деленный на общее число результатов:

$$S_4 = \frac{\left(\sum_1^k \sum_1^m X_{iY} \right)^2}{kmn}$$

где K - число различных по составу проб, подвергавшихся анализу;

m - число дубликатов;

n - число повторных анализов одного и того же дубликата;

$X_{iY} = \frac{C_i}{C_{oi}}$ - для спектрального и некоторых физических или физико-химических методов анализа;

$X_{iY} = C_i - C_{oi}$ - для классических химических методов анализа;

$X_{iY} = \sum_{j=1}^n x_{iYj}$ - сумма результатов всех повторных определений. После подсчета вспомогательных сумм вычисляют по приведенным ниже формулам выборочные дисперсии (средние квадратов), являющиеся оценками генеральных дисперсий.

$$S_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{km(n-1)} \approx \sigma_b^2$$

$$S_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{k(m-1)} \approx \sigma_b^2 + n\sigma_T^2$$

$$S_3^2 = \frac{S_3 - S_4}{K-1} \approx \sigma_b^2 + n\sigma_T^2 + nm\sigma_C^2$$

Рассчитанные значения выборочных дисперсий (средних квадратов) вносят в таблицу дисперсионного анализа (табл.2).

Из последней графы табл. 2 видно, что σ_T^2 не равняется нулю, если δ_2^2 значительно превосходит величину δ_1^2 ; аналогично

σ_C^2 не равняется нулю, если δ_3^2 значительно превосходит величину δ_2^2 . Значимость различия выборочных дисперсий оценивают с помощью критерия Фишера (F -распределение). Значения

квантилей F табулированы (см. Приложение 2).

Составляют отношение $F_1 = \frac{\delta_2^2}{\delta_1^2}$. Если вычисленное от-

Таблица 2

Таблица дисперсионного анализа

Источники дисперсии	Число степеней свободы	Сумма квадратов	Среднее квадратов	F выч.	F теор.	Компоненты генеральных дисперсий
Между разными пробами	K - 1	S ₃ - S ₄	$\delta_3^2 = \frac{S_3 - S_4}{K - 1}$	$F_{b_2} = \frac{S_3^2}{S_2^2}$	F _{T₂}	mnσ _C ² + nσ _T ² + σ _b ²
Между дубликатами	K(m-1)	S ₂ - S ₃	$\delta_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{K(m-1)}$	$F_{b_1} = \frac{S_2^2}{S_1^2}$	F _{T₁}	nσ _T ² + σ _b ²
Между параллельными определениями	Km(n-1)	S ₁ - S ₂	$\delta_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{Km(n-1)}$			σ _b ²
Сумма	Kmn-1	S ₁ - S ₄				

K - общее число проб;

m - число дубликатов;

n - число параллельных определений.

отношение F_1 меньше F табличного, то дисперсии S_2^2 и S_1^2 незначимо различаются друг от друга. Величина $F_{\text{табл.}}$ определяется уровнем значимости (обыкновенно $\alpha = 0,05$) и числом степеней свободы (f) сравниваемых дисперсий. В данном случае число степеней свободы дисперсии S_2^2 составляет $f = K(m-1)$ и соответствует величине f_1 в приложении 2; число степеней свободы дисперсии S_1^2 равно $f_{\text{знам.}} = Km(n-1)$ и соответствует величине f_2 в приложении 2. Если S_2^2 и S_1^2 различаются незначимо, их объединяют в сводную дисперсию

$$\bar{S}^2 = \frac{K(m-1)S_2^2 + Km(n-1)S_1^2}{Km(n-1) + K(m-1)} \quad \text{с числом степеней свободы}$$

$$f = Km(n-1) + K(m-1).$$

Значение $(\bar{S})^2$ является оценкой для σ_b^2 . В этом случае σ_c^2 отличается от нуля, если значимым окажется отношение $F_2 = \frac{S_3^2}{\bar{S}^2}$. Если $S_3^2 \neq \bar{S}^2$, то для проверки значимости дисперсии σ_c^2 составляют отношение $F_2 = \frac{S_3^2}{\bar{S}^2}$, которое сравнивают с табличным для чисел степеней свободы $f_{\text{числ.}} = K - 1$ и $f_{\text{знам.}} = K(m-1)$ при $\alpha = 0,05$. Если $F_{\text{расч.}} > F_{\text{табл.}}$, то $\sigma_c^2 \neq 0$. В противном случае $\sigma_c^2 = 0$, то есть мешающие элементы не вносят дополнительных ошибок в результат определения, и суммарная среднеквадратичная ошибка определяется сводной дисперсией:

$$(\bar{S}_{\Sigma})^2 = \frac{(K-1)S_3^2 + K(m-1)S_2^2 + Km(n-1)S_1^2}{(K-1) + K(m-1) + Km(n-1)} \quad \text{или}$$

$$(\bar{S}_{\Sigma})^2 = \frac{S_1 - S_4}{Kmn-1}; \quad \bar{S}_{\Sigma} = \sqrt{(\bar{S})^2}$$

Численные значения σ_c^2 и σ_T^2 (если $\sigma_c^2 \neq 0$ и $\sigma_T^2 \neq 0$) находят, решая уравнения:

$$S_1^2 = \sigma_b^2$$

$$S_2^2 = n\sigma_T^2 + \sigma_b^2$$

$$S_3^2 = mn\sigma_c^2 + n\sigma_T^2 + \sigma_b^2.$$

$$\text{откуда} \quad \sigma_b^2 = S_1^2; \quad \sigma_T^2 = \frac{S_2^2 - S_1^2}{n}; \quad \sigma_c^2 = \frac{S_3^2 - S_2^2}{mn};$$

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_c^2 + \sigma_T^2 + \sigma_b^2; \quad \sigma_{\Sigma} = \sqrt{\sigma_{\Sigma}^2}$$

в) Расчет и проверка значимости систематической ошибки

Наличие систематического расхождения проверяют сравнением результатов определений, полученных изучаемым методом, с установленным содержанием компонента в контрольных пробах.

Систематическую ошибку в случае постоянной абсолютной ошибки, которая характерна для химических методов анализа, вычисляют по формуле:

$$\bar{d}_z = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n (C_{ijl} - C_{0il})}{Kmn \sum_{i=1}^K C_{0i}/K} \cdot 100\%,$$

где C_{ijl} - результат определения содержания компонента в i -той контрольной пробе, полученной изучаемым методом;

C_{0il} - надежно установленное содержание компонента в i -той контрольной пробе;

K - число контрольных проб;

m - число дубликатов;

n - число параллельных определений.

Систематическую ошибку в случае постоянства относительной ошибки (спектральный и физико-химический метод анализа) вычисляют по формулам:

$$\bar{d}_z = (\bar{X} - I) \cdot 100\%$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n C_{ijl}/C_{0i}}{Kmn},$$

где C_{ijl} - результат определения содержания компонента в i -той контрольной пробе, полученной изучаемым методом;

C_{0i} - надежно установленное содержание компонента в i -той контрольной пробе;

\bar{X} - общее среднее.

При этом исходят из того предположения, что при отсутствии систематической ошибки общее среднее \bar{X} должно быть равно единице.

Значимость систематической ошибки проверяют с помощью t -критерия. Составляют отношение t :

$$t = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{N}}{(\delta_\Sigma)_z},$$

где \bar{d}_z - относительная систематическая ошибка;

$(\delta_\Sigma)_z$ - суммарная относительная среднеквадратичная ошибка;

N - общее число определений: $N = k \cdot m \cdot n$.

Если рассчитанное значение t оказывается по абсолютной величине больше табличного $t_{\alpha}(f)$ при $f = k \cdot m \cdot n - 1$, то это значит, что имеют место нескомпенсированные систематические ошибки.

Запас точности Z рассчитывают как отношение относительной среднеквадратичной ошибки, регламентируемой допусками инструкции по внутрилабораторному контролю, к суммарной относительной среднеквадратичной ошибке:

$$Z = \frac{Z}{2,8 \cdot (\delta_\Sigma)_z}.$$

Пример 7. Для установления воспроизводимости и правильности количественного спектрального метода определения окиси марганца был использован метод дисперсионного анализа. Набор стандартных образцов охватывает широкий диапазон содержания окиси марганца - от 0,043 до 0,2%. Так как рассматривается физический метод, оперируют с относительными величинами.

$$X_{ij\gamma} = \frac{C_{ij\gamma}}{C_{0i}},$$

где $C_{ij\gamma}$ - результат анализа i -того СОС;

C_{0i} - паспортное содержание MnO в СОС.

Такое преобразование обеспечивает постоянство ошибки определения во всем диапазоне концентраций. Для анализа использовано шесть стандартных образцов. Все образцы различаются по минералогическому составу. Партия проб, состоящая из шести ($K = 6$) стандартных или контрольных образцов, поступает

на анализ. Для анализа выполняют два параллельных определения ($n = 2$). После получения результатов стандартные образцы в зашифрованном виде вновь поступают на анализ. При вторичном анализе число параллельных определений также равно двум ($m = 2$). Таким образом, число дубликатов равно двум. Общее число результатов, подвергнутых обработке $N = 6 \times 2 \times 2 = 24$. Результаты анализа представлены в виде табл. 3, оставленной аналогично табл. I. Вспомогательные суммы, необходимые для расчета определяемых дисперсий, находят по следующим формулам:

$$1) \text{ сумма квадратов всех данных } S_1 = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m \sum_{\gamma=1}^n X_{ij\gamma}^2$$

$$S_1 = 1,05^2 + 1,05^2 + 1,02^2 + 1,05^2 + \dots + 1,03^2 + 1,06^2 + 1,03^2 + 1,06^2 = 25,3290$$

2) сумма квадратов итогов по строчкам, деленная на число параллельных определений:

$$S_2 = \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m X_{ij\gamma}^2}{n}$$

$$S_2 = \frac{2,10^2 + 2,07^2 + \dots + 2,09^2 + 2,09^2}{2} = \frac{4,4100 + \dots + 4,3681}{2} = \frac{50,6318}{2} = 25,3159$$

3) сумма квадратов итогов по пробам, деленная на число определений для каждой пробы ($m \times n$):

$$S_3 = \frac{\sum_{i=1}^k \left(\sum_{j=1}^m X_{ij\gamma} \right)^2}{m \cdot n}$$

$$S_3 = \frac{4,17^2 + 4,29^2 + \dots + 4,18^2}{2 \times 2} = \frac{101,2404}{4} = 25,3101$$

4) общий итог в квадрате, деленный на общее число результатов:

$$S_4 = \frac{\left(\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m X_{ij\gamma} \right)^2}{k \cdot m \cdot n}$$

$$S_4 = \frac{(2,10 + 2,07 + \dots + 2,09)^2}{24} = 25,2556$$

Далее подсчитывают средние значения квадратов, которые служат оценками генеральных дисперсий.

Расположение экспериментального материала

№ пробы	Шифр пробы	Результаты параллельных определений		Coi	Дисперсионное соотношение		Преобразованные результаты параллельных определений		Итого по строкам	Итого по пробы	Квадраты преобразованных результатов параллельных определений	Квадраты итогов по строкам
		C ₁₁	C ₁₂		C ₁₃	C ₁₄	X = C ₁₅	X = C ₁₆				
1	СТ-1	1,1	0,224	0,225	0,214	1,05	1,05	1,025	2,10	4,17	1,1025	4,4100
		1,2	0,218	0,225		1,02	1,05	1,025	2,07		1,0404	4,2849
2	СТ-1	2,1	0,200	0,181	0,172	1,16	1,05	1,1025	2,21	4,29	1,3456	4,8941
		2,2	0,178	0,181		1,03	1,05	1,0609	2,08		1,1236	4,3264
3	Лазальт	3,1	0,153	0,144	0,145	1,05	1,00	1,1025	2,05	4,05	1,1025	4,2025
		3,2	0,146	0,145		1,00	1,00	1,0000	2,00		1,0000	4,0000
4	Гранит	4,1	0,0447	0,0456	0,043	1,04	1,06	1,0916	2,10	4,22	1,1836	4,4100
		4,2	0,0465	0,0447		1,08	1,04	1,1664	2,12		1,3536	4,4544
5	Глина	5,1	0,0497	0,0476	0,052	0,96	0,92	0,9216	1,88	3,71	0,8464	3,5344
		5,2	0,0451	0,0458		0,95	0,88	0,8425	1,83		0,7056	3,3489
6	СТ-1	6,1	0,201	0,206	0,196	1,03	1,06	1,0609	2,09	4,18	1,1236	4,3681
		6,2	0,201	0,206		1,03	1,06	1,0609	2,09		1,1236	4,3681
Сумма								24,62	24,62	24,62	25,3290	50,6318

$$* \begin{cases} \delta_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{K(n-1)} \approx \sigma_b^2 \\ \delta_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{K(m-1)} \approx \sigma_b^2 + n\sigma_T^2 \\ \delta_3^2 = \frac{S_3 - S_4}{K-1} \approx \sigma_b^2 + n\sigma_T^2 + nm\sigma_C^2 \end{cases}$$

$$\delta_1^2 = \frac{25,3290 - 25,3159}{6 \times 2 \times 1} = \frac{0,0131}{12} = 0,0011$$

$$\delta_2^2 = \frac{25,3159 - 25,3100}{6 \times 1} = \frac{0,0059}{6} = 0,00098$$

$$\delta_3^2 = \frac{25,3100 - 25,2556}{5} = \frac{0,0544}{4} = 0,0136$$

Рассчитанные значения $\delta_1^2, \delta_2^2, \delta_3^2$ вносят в таблицу дисперсионного анализа, составленную аналогично таблице 2.

Таблица 4

Таблица дисперсионного анализа

Источники дисперсии	Число степеней свободы	Сумма квадратов	Средние квадраты	F _{расч.}	F _{табл.}
Между пробами	K-I=6-I=5	S ₃ -S ₄ =0,0544	$\delta_3^2=0,0136$	$F_2 = \frac{\delta_3^2}{\delta_1^2} = 14$	F ₂ =3,9
Между дубликатами	K(m-I)=6 x 1=6	S ₂ -S ₃ =0,0059	$\delta_2^2=0,00098$	$F_1 = \frac{\delta_2^2}{\delta_1^2} = 0,9$	F ₁ =3
Между параллельными делениями	K(n-I)=6x2x1=12	S ₁ -S ₂ =0,0131	$\delta_1^2=0,0011$		
Сумма	Knm-I=23	S ₁ -S ₄ =0,0734			

Далее проверяют предположение, что $\sigma_T^2 \neq 0$, то есть что δ_2^2 значительно превосходит δ_1^2 . Вычисленное значение критерия Фишера (F):

$$F_{расч.} = \frac{\delta_2^2}{\delta_1^2} = \frac{0,00098}{0,0011} = 0,9.$$

Табличное значение $F_{0,05}(6,12)$ равно 3,0. Таким образом,

$F_{расч.} < F_{табл.}$, то есть δ_2^2 незначительно превосходит δ_1^2 .

Вычисляют сводную дисперсию:

$$\bar{s}_1^2 = \frac{s_1^2 f_1 + s_2^2 f_2}{f_1 + f_2}$$

$$\bar{s}_1^2 = \frac{0,0011 \times 12 + 0,00098 \times 6}{12 + 6} = \frac{0,0132 + 0,00588}{18} = 0,0011$$

$f_1 = 6$, $f_2 = 12$ - числа степеней свободы s_1^2 и s_2^2 соответственно. Из системы уравнений (*) следует, что сводная дисперсия $(s_{бт}^2)_z \approx \bar{s}_1^2 = 0,0011$; $(s_{бт})_z \approx \sqrt{0,0011} \cdot 100 \approx 0,033 \cdot 100 \approx 3,3\%$.

Чтобы проверить гипотезу $\sigma_0^2 \neq 0$, составляют отношение

$$F_2 \text{ расч.} = \frac{s_3^2}{s_1^2} = \frac{0,0136}{0,0011} \approx 12$$

$$F_{0,05}(5; 18) = 2,8$$

Так как $F_{2 \text{ расч.}} > F_{\text{табл.}}$, то ошибка, обусловленная составом, значима. Из системы уравнений (*) следует:

$$(s_c^2)_z = \frac{s_3^2 - s_1^2}{n \cdot m} = \frac{0,0136 - 0,0011}{4} \approx \frac{0,0125}{4} \approx 0,0031$$

$$(s_c)_z \approx \sqrt{0,0031} \approx 0,056; \quad (s_c)_z = 5,6\%$$

Суммарную ошибку $(s_\Sigma^2)_z$ вычисляют по формуле:

$$(s_\Sigma^2)_z = (s_c^2)_z + (s_{бт}^2)_z = 0,0031 + 0,0011 \approx 0,0042$$

$$(s_\Sigma)_z \approx \sqrt{0,0042} \approx 0,065; \quad (s_\Sigma)_z \approx 6\%$$

Таким образом, анализ результатов показал, что они зависят от состава анализируемого материала; суммарная ошибка равна шести процентам.

Запас точности рассчитывают для каждого интервала. Интервалы берут согласно инструкции по внутрилабораторному контролю.

Для интервала 0,1-0,199% допустимое среднеквадратичное отклонение $(\sigma_{\text{доп}})_z$ равно 11%; запас точности равен:

$$Z = \frac{(\sigma_{\text{доп}})_z}{(s_\Sigma)_z} = \frac{11}{6} = 1,8$$

Для интервала 0,02-0,049% допустимое среднеквадратичное отклонение $(\sigma_{\text{доп}})_z$ равно 21%; запас точности равен:

$$Z = \frac{21}{6} = 3,5$$

Систематическую ошибку рассчитывают по формуле:

$$\bar{d}_z = (\bar{x} - I) \cdot 100\%$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^m \sum_{i=1}^n X_{ij}}{k \cdot n} = \frac{24,62}{24} = 1,025$$

$$\bar{d}_z = 0,025 \cdot 100 = 2,5\%$$

Значимость систематической ошибки проверяют с помощью t-критерия:

$$t_{\text{расч.}} = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{N}}{(s_\Sigma)_z} = \frac{2,5 \cdot 4,9}{6} = \frac{12,2}{6} = 2,03$$

Табличное значение $t_{0,05}(23)$ равно 2,07.

$t_{\text{расч.}} < t_{\text{табл.}} [0,05/23/]$, следовательно, систематическая ошибка незначима.

Пример 8. Для установления правильности и воспроизводимости результатов определения W_{O_3} весовым методом (ГОСТ 11884-66) был использован метод дисперсионного анализа. Интервал содержания 10-30%. В качестве исходного СОС для приготовления контрольных смесей использовался СОС № 142 с паспортным содержанием W_{O_3} $C_0 = 52,45\%$. Из этого СОС путем разбавления пустой породой (п.п.) были приготовлены контрольные пробы (к.п.) со следующими содержаниями W_{O_3} :

1) 15,74%; № 142 3г + 7г п.п. = 10г

2) 20,98%; № 142 4г + 6г п.п. = 10г

3) 31,47%; № 142 6г + 4г п.п. = 10г

Разбавлением контрольных проб были получены следующие контрольные пробы:

12,59% I к.п. 8г + 2г п.п. = 10г

14,16% I к.п. 9г + 1г п.п. = 10г

Пробы в зашифрованном, как описано в Приложении 3, виде отдают на анализ. Результаты измерений вносят в таблицу (табл. 5). Так как метод химический, оперируют с абсолютными величинами:

$$X_i = C_i - C_{oi}$$

где X_i - преобразованная переменная;
 C_i - единичный результат;
 C_{0i} - установленное содержание в контрольной пробе.

Таблица 5

Расположение экспериментального материала

№ пробы	Результаты параллельных определений		Содержание в контрольной пробе C_{0i}	$X_1 = C_{1i} - C_{0i}$	$X_2 = C_{2i} - C_{0i}$	$X = X_1 + X_2$	X^2	X^2	X^2	
	C_{1i}	C_{2i}								
1	49,74	31,20	31,00	31,47	-0,27	-0,47	-0,74	0,076	0,00	0,5476
2	52,98	12,50	12,35	12,50	-0,03	-0,34	-0,33	0,0081	0,0576	0,1089
3	54,31	13,97	14,26	14,16	-0,19	0,10	-0,09	0,0361	0,0100	0,0081
4	57,95	20,64	20,50	20,98	-0,34	-0,08	-0,42	0,1756	0,0064	0,1764
5	66,97	15,17	15,72	15,74	-0,27	-0,02	-0,29	0,0729	0,0004	0,0841
Сумма		94,94		-1,16	-0,71	-1,87	0,3056	0,2503	0,2251	

Число проб $n = 2$; число контрольных проб $m = 5$.

1) Сумма квадратов всех данных $S_1 = 0,3056 + 0,2953 = 0,6009$

2) Сумма квадратов итогов по строчкам, деленная на число данных в строчке

$$(n = 2) S_2 = \frac{0,9251}{2} = 0,4626$$

3) Квадрат общего итога, деленный на общее число данных

$$S_3 = \frac{(1,87)^2}{2 \times 5} = \frac{3,4969}{10} = 0,3497$$

$$S_1^2 = \frac{S_1 - S_2}{m(n-1)} = \frac{0,6009 - 0,4626}{5} = \frac{0,1383}{5} = 0,0276$$

$$S_2^2 = \frac{S_2 - S_3}{m - 1} = \frac{0,4626 - 0,3497}{4} = \frac{0,1129}{4} = 0,0282$$

$$S_3^2 = \frac{S_1 - S_3}{mn - 1} = \frac{0,6009 - 0,3497}{5} = \frac{0,2512}{5} = 0,0276$$

Результаты расчетов заносят в таблицу дисперсионного анализа (табл. 6).

Таблица 6

Таблица дисперсионного анализа

Источники дисперсии	Число степеней свободы	Сумма квадратов	Средние квадратов	F расч.	F табл.
Между пробами	$m - 1 = 4$	$S_2 - S_3 = 0,1129$	$S_2^2 = 0,0282$	I	5,2
Между шифрами	$m(n-1) = 5$	$S_1 - S_2 = 0,1383$	$S_1^2 = 0,0276$		
Сумма	$mn - 1$	$S_1 - S_3 = 0,2512$			

Рассчитанное значение критерия Фишера - $F_I = \frac{S_2^2}{S_1^2} = I$; теоретическое значение $F_{табл.}(4,5) = 5,2$. Величина S_2^2 незначимо превосходит величину S_1^2 (дисперсия, обусловленная составом проб $C_0 \approx 0$). Сводную дисперсию, обусловленную воспроизводимостью, временным дрейфом и составом, вычисляют по формуле:

$$S_{\Sigma}^2 = \bar{S}_1^2 = \frac{S_1^2 \cdot 5 + S_2^2 \cdot 4}{5 + 4} = \frac{0,1380 + 0,1128}{9} = \frac{0,2508}{9} \approx 0,0279$$

$$S_{\Sigma} = \sqrt{0,0279} \approx 0,17; (S_{\Sigma})_z = \frac{S_{\Sigma} \cdot 100}{C_0} \approx \frac{18,94}{5} = 18,99$$

$$(S_{\Sigma})_z = \frac{0,17 \cdot 100}{18,99} = 0,90\%$$

Абсолютное среднее расхождение:

$$\bar{d} = \frac{\Sigma X}{nm} = \frac{1,87}{5 \times 2} = -0,187$$

Относительное расхождение:

$$\bar{d}_z = \frac{\bar{d} \cdot 100}{C_0} = \frac{-0,187}{18,99} = -0,98\%$$

Значимость \bar{d} проверяют по t -критерию:

$$t = \frac{10,1871 \cdot \sqrt{10}}{0,17} \approx 3,5$$

$$t_{расч.} > t_{0,05(9)} = 2,26$$

Систематическое расхождение значимо на фоне ошибки воспроизводимости метода. Значимость систематического расхождения проверяют по отношению к допустимому среднеквадратичному отклонению:

$$\sigma_{доп.} = 5,4$$

$$Z = \frac{5,4}{0,90} \approx 6$$

$$U = \frac{|\bar{d}_z| \cdot \sqrt{n}}{\sigma_{доп.}} = \frac{0,98 \cdot \sqrt{10}}{5,4} = 0,6 < 1,96$$

Систематическое расхождение незначимо на фоне случайной ошибки, регламентируемой инструкцией по внутрилабораторному контролю: следовательно, оно находится в допустимых пределах.

2. Сравнение методов как способ оценки правильности результатов

Правильность разрабатываемого метода или нового метода, внедряемого в практику лаборатории, может быть оценена путем сравнения результатов, полученных этим новым методом, с результатами анализа тех же проб, выполненного старым утвержденным методом. Отсутствие межметодических ошибок свидетельствует о возможности использования нового метода.

Наличие методических ошибок выясняют по следующей схеме: пробы (число их равно $m \geq 15$) анализируют двумя методами – старым (с) и новым (н).

$$J_{с-н}^2 = J_c^2 + J_n^2 + J_{мм}^2,$$

где J_c^2 – ошибка воспроизводимости старого метода;

J_n^2 – ошибка воспроизводимости нового метода;

$J_{мм}^2$ – межметодическая ошибка;

$J_{с-н}^2$ – ошибка разностей между результатами анализов, выполненных старым и новым методами.

№ проба	Метод старый	Метод новый	$d_i = C_{iс} - C_{in}$
	единичные определения	определения	
I	C_{I-1}	C_{I-2}	d_1
II	C_{II-1}	C_{II-2}	d_2
...
m	C_{m-1}	C_{m-2}	d_m

А. Сравнение методов с одинаковой точностью

Если предполагается, что точность старого и нового методов приблизительно равны, оба метода относят к одной категории. При расчете используются единичные определения:

$$J_c^2 \approx J_n^2 \approx J_{восп.}^2$$

Выборочную дисперсию рассчитывают по формуле^{x)}:

$$J_{восп.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (d_i - \bar{d})^2}{2(m-1)}; \quad J_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (d_i - \bar{d})^2}{m-1}$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^m d_i}{m}$$

Выборочное среднеквадратичное отклонение (в относительных процентах):

$$J_z = \frac{J_{восп.}}{\bar{C}} \cdot 100\%$$

Среднее содержание по всем измерениям: $\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^{2m} C_i}{2m}$

$$\text{Запас точности } Z = \frac{\bar{C}}{2,8 \cdot J_z}$$

x) Если $\bar{d} \approx 0$, то расчет $J_{с-н}^2$ следует вести по формуле:

$$J_{с-н}^2 = \frac{\sum d_i^2}{2m};$$

(\bar{d} на порядок ниже последней значащей цифры).

Если запас точности $Z \geq 0,7$, то межметодической ошибкой действительно можно пренебречь, в противном случае следует выяснить причины ее возникновения.

Б. Сравнение методов с различной точностью

Если старый метод характеризуется высокой воспроизводимостью, например, прецизионный метод ($S_C^2 \ll S_H^2$), то выборочную дисперсию нового метода рассчитывают по формуле:

$$S_{\text{восп.}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (d_i - \bar{d})^2}{m-1} = S_d^2$$

Выборочное среднеквадратичное отклонение (в относительных процентах):

$$S_z = \frac{S_{\text{восп.}} \cdot 100}{C} \%$$

где \bar{C} — среднее содержание по единичным измерениям, выполненным старым методом:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^m C_{i1}}{m}$$

Запас точности

$$Z = \frac{D}{2,8 \cdot S_z}$$

Если запас точности $\geq 0,7$, то это значит, что межметодическая ошибка не выявлена; в противном случае следует выяснить причины ее возникновения.

Значимость систематических расхождений в обоих случаях (А и Б) оценивают по t - и U -критериям (см. стр. 18-19).

Пример 9. Результаты определения P_2O_5 в десяти пробах спектральным методом (новый метод) сравнивались с результатами определения P_2O_5 химическим (старым) методом. Интервал содержаний 0,05-0,09% выбран согласно инструкции по внутрилабораторному контролю. Старый метод характеризуется высокой воспроизводимостью.

х) Если $\bar{d} = 0$, то расчет $S_{\text{с-н}}^2$ следует вести по формуле

$$S_{\text{с-н}}^2 = \frac{\sum d_i^2}{m}$$

(\bar{d} на порядок ниже последней значащей цифры).

№ проб	Метод старый (химический)	Метод новый (спектральный)	$d_i = (C_{ix} - C_{ic}) \cdot 10^2$	$d_i \cdot 10^4$
1	0,06	0,07	-1	1
2	0,08	0,07	1	1
3	0,09	0,09	0	0
4	0,09	0,06	3	9
5	0,06	0,08	-2	4
6	0,05	0,08	-3	9
7	0,07	0,07	0	0
8	0,07	0,06	1	1
9	0,07	0,09	-2	4
10	0,07	0,09	-2	4
Сумма	0,71		-5	33

$$\bar{C}_x = \frac{0,71}{10} = 0,07; \quad m = 10$$

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{m} = \frac{-0,05}{10} = -0,005$$

$$S_{\text{восп.}}^2 \approx S_d^2 = \frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d)^2}{m}}{m-1} = \frac{(33 - \frac{25}{10}) \cdot 10^{-4}}{9} = 0,00034$$

$$S_{\text{восп.}} = 0,02$$

$$(S_{\text{восп.}})_z = \frac{S_{\text{восп.}}}{C_x} \cdot 100 = \frac{0,02}{0,07} \cdot 100 = 28,5\%$$

Значение допустимого среднеквадратичного отклонения $(\sigma_{\text{доп}})_z$ для указанного интервала содержания, согласно инструкции по внутрилабораторному контролю, составляет

$$(\sigma_{\text{доп.}})_z = \frac{54}{2,8} = 19,4\%$$

$$\text{Запас точности } Z = \frac{D}{2,8 (S_{\text{восп.}})_z} = \frac{54}{2,8 \cdot 28,5} = 0,7$$

$$\bar{d}_z = \frac{-0,005 \cdot 100}{0,07} = -7,1 \quad t = \frac{7,1 \cdot \sqrt{10}}{28,5} = 0,79 < 2,26$$

$$U = \frac{7,1 \cdot \sqrt{10}}{12} = 1,92 < 1,96$$

Число степеней свободы /	Уровни значимости					Число степеней свободы /	Уровни значимости				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001		0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62	18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60	19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94	20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61	21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86	22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96	23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41	24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04	25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78	26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59	27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44	28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32	29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22	30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
14	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14	40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,58
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07	60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,48
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02	120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97	∞	1,65	1,96	2,33	2,58	3,28

Значение t для различных уровней значимости (двухсторонний критерий).

f_1 / f_2	Уровень значимости 0,05									
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞	
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3	
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5	
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5	
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6	
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4	
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7	
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2	
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9	
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7	
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5	
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4	
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3	
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2	
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1	
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1	
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0	
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0	
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9	
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9	
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8	
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8	
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7	
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7	
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7	
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6	
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5	
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4	
20	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3	
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0	

Значения F - критерия для уровня значимости

$\alpha = 0,05$.

Приложение 3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОНТРОЛЬНЫХ ПРОБ

Необходимость приготовления контрольных проб (КП) вызывается тем, что в распоряжении исследователя редко бывает такой набор стандартных образцов состава (СОС), которое охватывало бы весь диапазон содержаний компонента, характерный для разрабатываемого метода. Поэтому приходится изготавливать контрольные пробы на основе имеющихся стандартных образцов состава и внутрилабораторных контрольных образцов (КО). Смешивая их в различных комбинациях между собой или с пустой породой^х, готовят серию контрольных проб. Содержание определяемых элементов в них должно быть по возможности равномерно распределено по изучаемому интервалу. Кроме того, пробы, приготовленные на разных основах (из разных СОС или КО), должны быть близки друг к другу по содержанию определяемых элементов. Партии в 8-10 контрольных проб готовят отдельно для каждого интервала содержаний, для которого соблюдается постоянство относительной (для физических методов) или абсолютной (для классических химических методов) ошибки.

При приготовлении контрольной пробы смешиванием стандартного образца с пустой породой вес пробы и содержание в ней определяемого компонента рассчитывают по формуле:

$$P_{\text{КП}} = P_{\text{СОС}} + P_{\text{ПП}} \quad (1)$$

$$C_{\text{КП}} = \frac{P_{\text{СОС}} \cdot C_{\text{СОС}}}{P_{\text{КП}}} \quad (2)$$

Если контрольную пробу готовят смешиванием двух стандартных образцов или стандартного образца с контрольным образцом (КО), содержащим определяемый компонент, пользуются формулами:

^х Порода, не содержащая определяемого компонента.

$$P_{\text{КП}} = P_{\text{СОС}_1} + P_{\text{СОС}_2} \quad \text{или} \quad P_{\text{КП}} = P_{\text{СОС}} + P_{\text{КО}} \quad (3)$$

$$C_{\text{КП}} = \frac{P_{\text{СОС}_1} \cdot C_{\text{СОС}_1} + P_{\text{СОС}_2} \cdot C_{\text{СОС}_2}}{P_{\text{КП}}} \quad \text{или} \quad C_{\text{КП}} = \frac{P_{\text{СОС}} \cdot C_{\text{СОС}} + P_{\text{КО}} \cdot C_{\text{КО}}}{P_{\text{КП}}} \quad (4)$$

- где
- $P_{\text{СОС}}$ - вес стандартного образца, г;
 - $P_{\text{ПП}}$ - вес пустой породы, г;
 - $P_{\text{КО}}$ - вес контрольного образца, г;
 - $P_{\text{КП}}$ - вес контрольной пробы, г;
 - $C_{\text{СОС}}$ - содержание определяемого компонента в стандартном образце, %;
 - $C_{\text{КО}}$ - содержание определяемого компонента в контрольном образце, %;
 - $C_{\text{КП}}$ - содержание определяемого компонента в полученной контрольной пробе, %.

Количество контрольной пробы должно быть достаточным для приготовления не менее трех зашифрованных проб; количество каждой зашифрованной пробы должно быть достаточным для трех-четырех определений. Если следует оценить несколько методов, то количествоготавливаемой контрольной пробы должно быть соответственно увеличено. Кроме того, следует учитывать, что часть приготовленной контрольной пробы идет на изготовление последующих проб. Таким образом, общий вес контрольной пробы рассчитывают по формуле:

$$P_{\text{КП}} \geq \sum_{i=1}^k m_i n_i P_{\text{Н}i} \quad (5)$$

- где $P_{\text{Н}i}$ - навеска зашифрованной пробы для одного определения данным методом, г;
- n_i - число определений, которые нужно выполнить из одной зашифрованной пробы;
 - m_i - число зашифрованных проб,готавливаемых из контрольной пробы;
 - k - число проверяемых методов.

Если для проверки нескольких методов используется одинаковая навеска, то формула (5) принимает вид:

$$P_{\text{КП}} \geq k m n P_{\text{Н}} \quad (6)$$

Желательно, чтобы вес контрольной пробы не превышал 50-100 г, иначе значительно усложнится ее перемешивание.

При приготовления контрольной пробы рекомендуется пользоваться агатовой ступкой, так как при растирании в ступке из других материалов проба может быть загрязнена определяемым компонентом, содержащимся в этом материале. Это особенно существенно при определении низких содержаний.

Смесь растирают под слоем чистого этилового спирта (получается взвесь консистенции сметаны). Смесь перемешивают до загустения (5-10 мин), затем лопаточкой из очищенной от эмульсии киноплёнки осторожно соскабливают порошок с краев и стенок ступки на дно и добавляют следующую порцию спирта. Смешивание повторяют 4-5 раз^{х)}. При разбавлении более чем в три раза пустую породу прибавляют не сразу, а порциями приблизительно по 1 г при очередном добавлении спирта, и процесс смешивания удлиняют до 8-10 раз.

Для получения заданного количества контрольной пробы с заданным содержанием определяемого компонента рассчитывают навески каждого из смешиваемых стандартных образцов:

$$C_{\text{COC}_1} > C_{\text{COC}_2}; P_{\text{COC}_1} = \frac{P_{\text{КП}} / C_{\text{КП}} - C_{\text{COC}_2}}{C_{\text{COC}_1} - C_{\text{COC}_2}} \quad (7)$$

$$P_{\text{COC}_2} = P_{\text{КП}} - P_{\text{COC}_1}$$

Если вместо COC_2 берут пустую породу, формула (7) упрощается:

$$P_{\text{COC}} = \frac{P_{\text{КП}} \cdot C_{\text{КП}}}{C_{\text{COC}}} \quad (8)$$

$$P_{\text{ПП}} = P_{\text{КП}} - P_{\text{COC}}$$

ПРИМЕР. Исследуют два химических метода определения фтора в разнообразном минеральном сырье в интервале содержаний 1-1%, а также спектральный и химический методы определения фтора в интервале содержаний 0,1-1,0%.

1) Расчет общего веса контрольной пробы для первого интервала по формуле (6). Навеска зашифрованной пробы для

^{х)} Общий объем спирта равен объему приготовленной контрольной пробы.

одного определения в обоих методах одинакова - 0,2 г.

$$P_{\text{Н}} = 0,2 \text{ г}; n = 4; m = 3; K = 2$$

$$P_{\text{КП}} \geq 0,2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 = 4,8 \text{ г} (\sim 5 \text{ г})$$

2) Расчет общего веса контрольной пробы для второго интервала по формуле (5). Навеска зашифрованной пробы для химического метода $P_{\text{Н}_1} = 0,5 \text{ г}$, для спектрального $P_{\text{Н}_2} = 0,05 \text{ г}$; $n = 3; m = 3; K = 2$.

$$P_{\text{КП}} = 0,5 \cdot 3 \cdot 3 + 0,05 \cdot 3 \cdot 3 = 4,5 + 0,45 = 4,95 \text{ г} (\sim 5 \text{ г})$$

Имеется два стандартных образца: COC I68-7I и COC I69-7I , содержащих соответственно 6,57% и 5,47% фтора. Чтобы имитировать пробы с различным вещественным составом, стандартные образцы разбавляют пустой породой с добавкой CaO_3 или смешивают с KO-I58 (порфировидный роговообманковый гранит, содержащий 0,11% фтора). В прилагаемой таблице дан пример расчета и зашифровки таких контрольных проб.

Навеску COC для изготовления контрольной пробы весом 5 г с содержанием фтора 3,7% (КП-I и КП-2 в таблице) рассчитывают следующим образом:

а) смешение COC I68 и пустой породы (по формуле 8):

$$P_{\text{КП}} = 5 \text{ г}; C_{\text{КП}} = 3,7\%; C_{\text{COC}} = 6,57\%$$

$$P_{\text{COC}} = \frac{5 \cdot 3,7}{6,57} = 2,8 \text{ г}; P_{\text{ПП}} = 5 - 2,8 = 2,2 \text{ г}$$

б) смешение COC I68 и KO-I58 (по формуле 7):

$$P_{\text{КП}} = 5 \text{ г}; C_{\text{КП}} = 3,7\%; C_{\text{COC}} = 6,57\%; C_{\text{КО}} = 0,11\%$$

$$P_{\text{COC}} = \frac{5(3,7 - 0,11)}{6,57 - 0,11} = 2,78 \text{ г}; P_{\text{КО}} = 5 - 2,78 = 2,22 \text{ г}$$

Так как трудно точно взять рассчитанные навески, а кроме того, в этом и нет необходимости, берут навески, близкие к рассчитанным, на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002 \text{ г}$. При расчете содержания определяемого компонента в контрольной пробе учитывают точный вес навески.

а) Расчет точного содержания фтора в КП-I

Смешиваются COC-I68 и пустая порода (формулы I и 2)

$$C_{\text{COC}} = 6,57\%$$

Рассчитано: $P_{\text{сос}} = 2,8$ г; $P_{\text{пп}} = 2,2$ г

Фактически взято: $P_{\text{сос}} = 3,0049$ г; $P_{\text{пп}} = 2,2457$ г

$P_{\text{кп}} = 3,0049 + 2,2457 = 5,2506$ г;

$C_{\text{кп}} = \frac{3,0049 \cdot 6,57}{5,2506} = 3,76\%$ F

б) Расчет точного содержания фтора в КП-2

Смешиваются СОС-168 и КО 158 (формулы 3 и 4)

$C_{\text{сос}} = 6,57\%$; $C_{\text{ко}} = 0,11\%$

Рассчитано: $P_{\text{сос}} = 2,78$ г; $P_{\text{ко}} = 2,22$ г

Фактически взято: $P_{\text{сос}} = 2,9803$ г; $P_{\text{ко}} = 2,2801$ г

$P_{\text{кп}} = 2,9803 + 2,2801 = 5,2604$ г

$C_{\text{кп}} = \frac{2,9803 \cdot 6,57 + 2,2801 \cdot 0,11}{5,2604} = 3,77\%$ F.

Как было сказано выше, для каждого интервала содержания готовят по 8-10 контрольных проб и из каждой контрольной пробы готовят не менее трех зашифрованных проб. От каждой контрольной пробы берут по одной зашифрованной пробе и таким образом составляют комплект зашифрованных проб (8-10 проб). Таких комплектов можно приготовить столько, сколько зашифрованных проб готовится из каждой контрольной пробы. Каждый комплект представляет собой самостоятельную партию проб. Один комплект сохраняется в качестве дубликата на случай арбитражного анализа, два комплекта используются для проверки метода в данном интервале содержания.

Зашифрованные пробы графы 6 и 7 таблицы составляют два таких комплекта.

Приготовление контрольных проб для двух интервалов содержания фтора: 0,1-1% F и 1-4% F

Номер КП	Навеска СОС г	Навеска пустой породы или КО г	Вес полученной КП г	Содержание фтора в КП %	Шифры	
					первый комплект	второй комплект
1	2	3	4	5	6	7
1	3,0049 (СОС 168)	2,2457 (пп)	5,2506	3,76	35	69
2	2,9803 (СОС 168)	2,2801 (КО-158)	5,2604	3,77	98	89
3	2,9964 (СОС 169)	1,7544 (пп)	4,7508	3,45	54	91
4	2,9695 (СОС 169)	1,7817 (КО-158)	4,7512	3,46	30	75
5	1,8911 (СОС 168)	2,6169 (КО-158)	4,5080	2,82	41	66
6	1,9554 (СОС 169)	2,5429 (КО-158)	4,4983	2,44	53	78
7	1,4711 (СОС 168)	3,5305 (КО-158)	5,0016	2,01	44	63
8	1,4653 (СОС 169)	3,5372 (КО-158)	5,0025	1,68	40	57
9	3,8660 (СОС 168)	16,1141 (КО-158)	19,9801	1,36	45	77
10	3,8453 (СОС 169)	16,1643 (КО-158)	20,0106	1,14	38	73
11	2,8401 (КП № 9)	2,1601 (КО-158)	5,0002	0,82	33	100
12	2,9758 (КП № 10)	2,0132 (пп)	4,9890	0,68	55	96
13	2,5006 (КП № 9)	2,5006 (пп)	5,0012	0,68	50	68
14	2,2286 (КП № 10)	2,7616 (КО-158)	4,9902	0,57	74	93
15	1,5075 (КП № 9)	3,4931 (пп)	5,0006	0,41	32	59
16	1,4899 (КП № 10)	3,5057 (пп)	4,9956	0,34	64	86
17	1,2469 (КП № 9)	3,7407 (пп)	4,9876	0,34	48	85
18	1,2724 (КП № 10)	3,7294 (пп)	5,0018	0,29	37	97
19	0,5147 (КП № 9)	4,4856 (пп) ^{x)}	5,0003	0,14	34	80
20	0,4826 (КП № 10)	4,5184 (пп) ^{x)}	5,0010	0,11	42	71

x) Пустую породу прибавляют порциями приблизительно по 1 г и таким образом улучшают смешивание проб.