



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

ТОЧНІСТЬ (ПРАВИЛЬНІСТЬ І ПРЕЦИЗІЙНІСТЬ) МЕТОДІВ ТА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

**Частина 4. Основні методи визначення правильності
стандартного методу вимірювання
(ГОСТ ІСО 5725-4 – 2003, ІДТ)**

ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-4:2005

Відповідає офіційному тексту

З питань придбання
офіційного видання звертайтеся до
національного органу стандартизації
(ДП «УкрНДНЦ» <http://uas.org.ua>)

ПЕРЕДМОВА

1 ВНЕСЕНО: Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ»)

ОФОРМЛЕННЯ: Р. Клирик

2 НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Держспоживстандарту України від 30 грудня 2005 р. № 387 з 2006-07-01

3 Національний стандарт відповідає ГОСТ ИСО 5725-4-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений (Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 4. Основні методи визначення правильності стандартного методу вимірювання)

Ступінь відповідності — ідентичний (IDT)

Цей стандарт видано на підставі «Угоди про проведення узгодженої політики в сфері стандартизації, метрології та сертифікації» від 13.03.1992 р.

4 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

**Право власності на цей документ належить державі.
Відтворювати, тиражувати та розповсюджувати документ повністю чи частково
на будь-яких носіях без офіційного дозволу заборонено.
Стосовно врегулювання прав власності треба звертатися до Держспоживстандарту України.**

Держспоживстандарт України, 2006

НАЦІОНАЛЬНИЙ ВСТУП

Цей національний стандарт ідентичний відповідає ГОСТ ІСО 5725-4-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений (Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 4. Основні методи визначення правильності стандартного методу вимірювання)

Замість ГОСТ ІСО 5725-1-2003 чинний ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-1:2005

Замість ГОСТ ІСО 5725-2-2003 чинний ДСТУ ГОСТ ІСО 5725-2:2005

Замість ІСО 3534-1-1993 чинний ДСТУ ІСО 3534-1:2001

Стандарт містить вимоги, які відповідають чинному законодавству.

До стандарту внесено такі редакційні зміни:

– на другій сторінці обкладинки в таблиці прийняття стандарту змінено назву національних органів стандартизації (п.2 «Предисловия»);

– на другій сторінці обкладинки вилучено інформацію щодо надання чинності цьому міждержавному стандарту в Російській Федерації (п. 4 «Предисловия») та інформацію щодо заборони відтворення, тиражування та розповсюдження цього стандарту як офіційного видання на території Російської Федерації без дозволу Гостандарту Росії;

– вилучено інформацію стосовно коду УДК, коду МКС групи згідно з КГС та вихідні дані організації-видавця Російської Федерації.

У разі застосування стандарту рекомендовано замість терміну «повторяемость» використовувати термін «сходимость» згідно з РМГ 29-99 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения».

**ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ
И СЕРТИФИКАЦИИ (ЕАСС)**

**EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY
AND CERTIFICATION (EASC)**

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ
ИСО 5725-4—
2003**

**ТОЧНОСТЬ (ПРАВИЛЬНОСТЬ
И ПРЕЦИЗИОННОСТЬ) МЕТОДОВ
И РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Часть 4

**Основные методы определения правильности
стандартного метода измерений**

(ISO 5725-4:1994, IDT)

Соответствует официальному тексту

Зарегистрирован

№ 4651

" 10 " октября 2003 г.

Минск

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

Предисловие

Евразийский Совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0-92 "Межгосударственная система стандартизации. Основные положения" и ГОСТ 1.2-97 "Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, обновления и отмены".

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС») Госстандарта России, Всероссийским научно-исследовательским институтом стандартизации (ВНИИСтандарт) Госстандарта России, Всероссийским научно-исследовательским институтом классификации, терминологии и информации по стандартизации и качеству (ВНИИКИ) Госстандарта России

2 ВНЕСЕН Госстандартом России

3 ПРИНЯТ Евразийским Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 23 от 22 мая 2003 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Армстандарт
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Госстандарт России
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 5725-4:1994 "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4. Basic method for the determination of the trueness of standard measurement method" (ИСО 5725-4:1994 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений")

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ИСО/ТК 69, *Применяемые статистические методы*, подкомитетом ПК 6, *Методы и результаты измерений*

Перевод с английского (en)

Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных государственных стандартов, приведены в дополнительном приложении D

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе (каталоге) "Межгосударственные стандарты", а текст изменений – в информационных указателях "Межгосударственные стандарты". В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе "Межгосударственные стандарты".

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

Содержание

Введение	IV
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Определения	2
4 Определение смещения стандартного метода измерений методом межлабораторного эксперимента	2
4.1 Статистическая модель	2
4.2 Требования к эталонным материалам	2
4.3 Выбор схемы проведения эксперимента для определения смещения метода измерения	3
4.4 Перекрестные ссылки на ИСО 5725-1 и ИСО 5725-2	3
4.5 Необходимое количество лабораторий	3
4.6 Статистическая оценка результатов измерений	4
4.7 Интерпретация результатов статистической оценки	4
5 Определение лабораторного смещения отдельной лаборатории, использующей стандартный метод измерений	6
5.1 Проведение эксперимента	6
5.2 Перекрестные ссылки на ИСО 5725-1 и ИСО 5725-2	6
5.3 Количество результатов испытаний	6
5.4 Выбор эталонных материалов	7
5.5 Статистический анализ	7
6 Отчет, представляемый комиссии и принимаемые ею решения	8
6.1 Отчет, составляемый экспертом по статистике	8
6.2 Решение, принимаемое комиссией	8
7 Использование данных о правильности	8
Приложение А Условные обозначения и сокращения, используемые во всех частях ИСО 5725	9
Приложение В Пример проведения эксперимента по оценке точности	11
В.1 Описание эксперимента	11
В.2 Оценивание прецизионности	11
В.3 Оценивание правильности	12
В.4 Дальнейший анализ	12
Приложение С Вывод формул	22
С.1 Формулы (5) и (6) по 4.5 настоящего стандарта	22
С.2 Формулы (19) и (20) по 5.3 настоящего стандарта	23
Приложение D Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, межгосударственным стандартам, принятым в качестве идентичных межгосударственных стандартов	24
Приложение E Библиография	25

Введение

0.1 Во всех частях ИСО 5725 для описания точности метода измерений используются два термина: "правильность" и "прецизионность". "Правильность" касается близости между средним арифметическим значением большого числа результатов испытаний и истинным или принятым эталонным значением. "Прецизионность" касается близости между результатами испытаний.

0.2 Общее рассмотрение этих величин приводится в ИСО 5725-1 и поэтому не повторяется в настоящем стандарте. ИСО 5725-1 необходимо рассматривать вместе со всеми другими частями ИСО 5725, так как в них приведены основополагающие определения и общие принципы.

0.3 "Правильность" метода измерений представляет интерес, когда имеется возможность постичь истинное значение для измеряемой величины. Несмотря на то, что для некоторых методов измерений истинное значение не может быть точно известно, можно получить принятое эталонное значение для измеряемой величины, например, если имеются в распоряжении соответствующие эталонные материалы или если принятое эталонное значение может быть установлено относительно другого метода измерений, или путем приготовления известного образца. Правильность метода измерений может быть исследована посредством сравнения принятого эталонного значения с уровнем результатов, полученных методом измерений. Правильность, как правило, выражается с помощью смещения. Смещение появляется, например, при химическом анализе в том случае, если метод измерений не позволяет полностью выделить элемент или если наличие одного элемента препятствует определению другого.

0.4 Интерес представляют два показателя правильности метода измерений, которые рассматриваются в настоящем стандарте.

а) Смещение метода измерений: когда метод измерений может создавать предпосылки появления смещения, которое присутствует везде и всегда при проведении измерений, то вполне естественно ставится задача исследования "смещения метода измерений" (как определено в ИСО 5725-1). Решение этой задачи требует проведения эксперимента, предполагающего участие большого числа лабораторий (число участвующих лабораторий устанавливается в ИСО 5725-2).

б) Лабораторное смещение: измерения в отдельно взятой лаборатории могут позволить обнаружить "лабораторное смещение" (как определено в ИСО 5725-1). Если возникла необходимость в проведении эксперимента в целях определения лабораторного смещения, то он должен быть реализован так, что полученная оценка будет действительна только на момент проведения эксперимента. Подтверждение же того, что лабораторное смещение не изменяется, можно получить при проведении последующих регулярных проверок; в этих целях можно использовать метод, изложенный в ИСО 5725-6.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**ТОЧНОСТЬ (ПРАВИЛЬНОСТЬ И ПРЕЦИЗИОННОСТЬ) МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ****Часть 4****Основные методы определения правильности стандартного метода измерений****ACCURACY (TRUENESS AND PRECISION) OF MEASUREMENT METHODS AND RESULTS****Part 4****Basic method for the determination of the trueness of standard measurement method**

Дата введения в Украине 2006-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт содержит описание основных методов определения смещения метода измерений и лабораторного смещения в случае применения определенного метода измерений.

1.2 Настоящий стандарт касается исключительно методов измерений непрерывных величин, дающим в качестве результата испытаний единичное значение, даже если данное единичное значение может быть результатом расчёта на основании серии наблюдений.

1.3 Для того чтобы измерения проводились одним и тем же способом, важно чтобы метод измерений был стандартизован. Все измерения должны выполняться в соответствии с таким стандартным методом измерений.

1.4 Значения смещения дают количественные оценки способности метода измерений обеспечивать получение правильных (истинных) результатов. При указании значения смещения метода измерений вместе с результатом испытаний, полученным таким методом, предполагается, что одна и та же характеристика измерялась одним и тем же способом.

1.5 Настоящий стандарт применим только для тех случаев, когда принятое эталонное значение может быть установлено в качестве условно истинного значения, например посредством применения измерительных эталонов или соответствующих эталонных материалов, или относительно эталонного метода измерений, или посредством изготовления образца с известными значениями свойств.

Эталонные материалы могут быть:

- а) сертифицированными стандартными образцами;
- б) материалами, изготовленными для целей проведения эксперимента и имеющими известные значения свойств;
- в) материалами, значения свойств которых установлены с использованием альтернативного метода измерений, имеющим пренебрежимо малое смещение.

1.6 В настоящем стандарте рассматриваются только те случаи, когда достаточным является оценить значение смещения на одном уровне в данный момент времени. Положения настоящего стандарта не применимы к случаям, когда смещение при измерении одного свойства находится под влиянием уровня другого свойства (т.е. здесь не рассматривается взаимное влияние). Процедура сравнения правильности двух методов измерений изложена в ИСО 5725-6.

Примечание – В настоящем стандарте смещение рассматривается как смещение на одном уровне в данный момент времени. Поэтому индекс j для уровня отсутствует по всему документу.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ИСО 3534-1:1993 Статистика – Словарь и символы – Часть 1: Вероятность и общие статистические термины

ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения

ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

3 Определения

В настоящем стандарте применяют термины, приведенные в ИСО 3534-1 и ИСО 5725-1. Символы, используемые в настоящем стандарте, приведены в приложении А.

4 Определение смещения стандартного метода измерений методом межлабораторного эксперимента

4.1 Статистическая модель

В базовой модели, изложенной в ИСО 5725-1 (5.1), общее среднее m может быть заменено на

$$\hat{m} = \mu + \delta, \quad (1)$$

где μ – является принятым эталонным значением измеряемого свойства;

δ – является смещением метода измерений.

Модель принимает следующий вид:

$$y = \mu + \delta + B + e. \quad (2)$$

Уравнение (2) используется в том случае, когда нас интересует δ . В данном случае B – лабораторная составляющая смещения, т. е. составляющая результата испытаний, представляющая межлабораторную дисперсию.

Лабораторное смещение Δ имеет вид:

$$\Delta = \delta + B. \quad (3)$$

Таким образом модель может быть записана как

$$y = \mu + \Delta + e. \quad (4)$$

Уравнение (4) используется в том случае, когда нас интересует Δ .

4.2 Требования к эталонным материалам

Если используются эталонные материалы, то должны быть выполнены требования, представленные в 4.2.1 и 4.2.2. Эталонные материалы должны быть однородными (однородными).

4.2.1 Выбор эталонных материалов

4.2.1.1 Эталонные материалы должны иметь известные характеристики на таком уровне, для которого предназначается применение стандартного метода измерений, например концентрация. В некоторых случаях важно включить в эксперимент несколько серий эталонных материалов, каждая из которых соответствовала бы различным уровням свойства, поскольку смещение стандартного метода измерений может различаться на различных уровнях. Эталонные материалы должны иметь матрицу (состав) как можно более близкую к матрице материала, подвергаемого измерению с помощью стандартного метода измерений, например, углерод в угле или углерод в стали.

4.2.1.2 Количество эталонного материала должно быть достаточным для проведения полной программы эксперимента, включая и то количество эталонного материала, которое, если необходимо, может находиться в резерве.

4.2.1.3 По возможности следует поддерживать стабильность свойств эталонного материала на протяжении всего эксперимента. Возможны три варианта подобных действий:

а) свойства эталонных материалов стабильны: необходимости в стабилизации свойств эталонного материала нет;

б) сертифицированное значение свойства эталонного материала может претерпеть изменения, вызванные условиями хранения: контейнер с материалом должен храниться до и после его вскрытия согласно инструкции, указанной в сертификате;

с) свойства изменяются с известной закономерностью: в сертификате можно найти значения свойств в определенный момент времени.

4.2.1.4 Возможное различие между сертифицированным значением свойства эталонного материала и истинным значением с указанием его неопределенности (ИСО Руководство 35) не учитывается в методах, приведенных в настоящем стандарте.

4.2.2 Проверка и распределение эталонных материалов между лабораториями

При необходимости разделения одного эталонного материала до его распределения между лабораториями следует очень аккуратно отнестись к данной процедуре с тем, чтобы не внести дополнительной ошибки. При этом следует использовать положения соответствующих международных стандартов, регламентирующих процедуру разделения образцов. Для распределения части должны выбираться случайным образом. При использовании неразрушающих методов измерений допускается использовать один эталонный материал для распределения между участвующими лабораториями, однако это значительно увеличит время проведения эксперимента.

4.3 Выбор схемы проведения эксперимента для определения смещения метода измерения

4.3.1 Целью проведения эксперимента является определение величины смещения метода измерений и установление того, значима ли она статистически. Если определили, что смещение статистически незначимо, то ставится цель – определить величину максимального смещения, которое с некоторой вероятностью могло бы остаться необнаруженным результатами эксперимента.

4.3.2 Схема проведения данного эксперимента почти такая же, как и для эксперимента по определению прецизионности, изложенного в ИСО 5725-2 (4.1). Различия в следующем:

- а) имеется дополнительное требование использовать принятое эталонное значение, и
- б) количество участвующих лабораторий и количество результатов испытаний должно удовлетворять требованиям 4.5.

4.4 Перекрестные ссылки на ИСО 5725-1 и ИСО 5725-2

Используются положения ИСО 5725-1 (раздел 6) и ИСО 5725-2 (разделы 5 и 6). При рассмотрении ИСО 5725-1 и ИСО 5725-2 в контексте настоящего стандарта термины "прецизионность" или "повторяемость и воспроизводимость" заменяются на термин "правильность" в зависимости от обстоятельств.

4.5 Необходимое количество лабораторий

Количество лабораторий и количество результатов, необходимых на каждом уровне испытаний, взаимозависимо. Вопрос о необходимом количестве участвующих лабораторий рассматривается в ИСО 5725-1 (6.3). Руководство по определению их количества приводится ниже.

В целях обеспечения достаточного количества результатов для определения с высокой степенью вероятности (приложение С) предварительно заданной величины смещения минимальное количество участвующих лабораторий p и результатов испытаний n должно удовлетворять следующему условию:

$$A\sigma_R \leq \frac{\delta_m}{1,84}, \quad (5)$$

где δ_m – предварительно заданная величина смещения, которую исследователь хочет обнаружить в результате обработки результатов эксперимента;

σ_R – стандартное отклонение воспроизводимости метода измерений.

A является функцией от p и n и определяется как

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}, \quad (6)$$

где

$$\gamma = \sigma_R / \sigma_I. \quad (7)$$

Значения A приводятся в таблице 1.

В идеальном случае выбор комбинации количества лабораторий и количества повторных результатов испытаний для каждой лаборатории должен удовлетворять требованию, заданному формулой (5), со значением δ_m предварительно заданным исследователем. Тем не менее по практическим соображениям выбор количества участвующих лабораторий обычно осуществляется через решение компромиссной задачи, обусловленной имеющимися ресурсами и желанием уменьшить δ_m до удовлетворительного уровня. Если воспроизводимость метода измерений невысока, то практически невозможно

достичь высокой степени достоверности в оценке смещения. В том случае, когда σ_R больше чем σ_r (т.е. γ больше 1), что обычно имеет место, получение каждой лабораторией на каждом уровне более $n = 2$ результатов не существенно повлияет на точность оценки.

Таблица 1 – Значения, показывающие неопределенность в оценке смещения метода измерений

p	$\gamma = 1$			$\gamma = 2$			$\gamma = 3$		
	n = 2	n = 3	n = 4	n = 2	n = 3	n = 4	n = 2	n = 3	n = 4
5	0,62	0,51	0,44	0,82	0,80	0,79	0,87	0,86	0,86
10	0,44	0,36	0,31	0,58	0,57	0,56	0,61	0,61	0,61
15	0,36	0,29	0,25	0,47	0,46	0,46	0,50	0,50	0,50
20	0,31	0,25	0,22	0,41	0,40	0,40	0,43	0,43	0,43
25	0,28	0,23	0,20	0,37	0,36	0,35	0,39	0,39	0,39
30	0,25	0,21	0,18	0,33	0,33	0,32	0,35	0,35	0,35
35	0,23	0,19	0,17	0,31	0,30	0,30	0,33	0,33	0,33
40	0,22	0,18	0,15	0,29	0,28	0,28	0,31	0,31	0,31

4.6 Статистическая оценка результатов измерений

Результаты испытаний должны обрабатываться по ИСО 5725-2. В частности, если среди результатов выявлены выбросы, то необходимо направить все усилия на определение источника их возникновения, включая пересмотр пригодности принятого эталонного значения.

4.7 Интерпретация результатов статистической оценки

4.7.1 Проверка прецизионности

Прецизионность метода измерений выражается с помощью s_r (оценка стандартного отклонения повторяемости) и s_R (оценка стандартного отклонения воспроизводимости). Формулы (8) – (10) предполагают наличие одинакового количества результатов испытаний n в каждой лаборатории. Если это условие не соблюдается, то для расчета s_r и s_R следует использовать формулы, приведенные в ИСО 5725-2.

4.7.1.1 Оценка дисперсии повторяемости s_r^2 для числа p участвующих лабораторий рассчитывается следующим образом:

$$s_r^2 = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p s_i^2; \quad (8)$$

$$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_{ik} - \bar{y}_i)^2; \quad (9)$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik}, \quad (10)$$

где s_i^2 и \bar{y}_i соответственно дисперсия и среднее значение n результатов измерений y_{ik} , полученных i -той лабораторией.

Критерий Кохрена, описанный в ИСО 5725-2, следует применять к s_r^2 для проверки значимости различий между внутрилабораторными дисперсиями. В целях проведения более тщательного анализа возможных выбросов, необходимо построить диаграммы Мандела h и k , описание которых дается в ИСО 5725-2.

Если стандартное отклонение повторяемости стандартного метода измерений не было предварительно определено в соответствии с ИСО 5725-2, то s_r будет рассматриваться в качестве его наилучшей оценки. Если же стандартное отклонение повторяемости стандартного метода измерений σ_r предварительно определялось в соответствии с ИСО 5725-2, то s_r^2 оценивается с помощью вычисления соотношения

$$C = s_r^2 / \sigma_r^2. \quad (11)$$

Статистика C сравнивается с критическим значением

$$C_{crit} = \chi_{(1-\alpha)}^2(v) / v,$$

где $\chi_{(1-\alpha)}^2(v)$ является $(1 - \alpha)$ – квантилем распределения χ^2 с $v [= p(n - 1)]$ степенями свободы. Если отдельно не указано, то α берется равным 0,05.

а) если $C \leq C_{crit}$: s_r^2 незначимо больше σ_r^2 ;

б) если $C > C_{crit}$: s_r^2 значимо больше σ_r^2 .

В первом случае стандартное отклонение повторяемости σ_r будет использоваться для оценки смещения метода измерений. Во втором случае необходимо установить причины возникновения расхождений и по возможности повторить эксперимент перед тем, как перейти к следующему этапу.

4.7.1.2 Оценка дисперсии воспроизводимости s_R^2 для количества лабораторий p рассчитывается следующим образом:

$$s_R^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_i - \bar{y})^2 + (1 - \frac{1}{n}) s_r^2 \quad (12)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{y}_i. \quad (13)$$

Если стандартное отклонение воспроизводимости стандартного метода измерений предварительно не определялось в соответствии с ИСО 5725-2, то s_R будет являться его наилучшей оценкой. Если же стандартное отклонение воспроизводимости стандартного метода измерений σ_R и стандартное отклонение повторяемости σ_r предварительно определялись в соответствии с ИСО 5725-2, то s_R может быть оценено косвенно с помощью вычисления следующего соотношения:

$$C' = \frac{s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2}{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2}. \quad (14)$$

Статистика C' сравнивается с критическим значением:

$$C'_{crit} = \chi_{(1-\alpha)}^2(v)/v,$$

где $\chi_{(1-\alpha)}^2(v)$ является $(1 - \alpha)$ квантилем распределения χ^2 с $v (= p - 1)$ степенями свободы. Если отдельно не указано, то α берется равным 0,05.

а) если $C' \leq C'_{crit}$: $s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2$ незначимо больше $\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2$;

б) если $C' > C'_{crit}$: $s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2$ значимо больше $\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2$.

В случае а) стандартное отклонение повторяемости σ_r и стандартное отклонение воспроизводимости σ_R будут использованы для оценки правильности метода измерений. В случае б) следует тщательно рассмотреть условия выполнения работ в каждой лаборатории прежде чем перейти к оценке смещения стандартного метода измерений. Может оказаться, что некоторые лаборатории не использовали требуемое оборудование или не соблюдали предписанных условий проведения измерений. При проведении некоторых видов анализа проблемы могут возникнуть, например, из-за недостаточно тщательного контроля температурных условий, влажности, присутствия загрязняющих веществ и т. д. Выходом из такой ситуации является повторение результатов эксперимента для получения ожидаемых значений прецизионности.

4.7.2 Оценка смещения стандартного метода измерений

Оценка смещения, полученная лабораториями, имеет следующий вид:

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu, \quad (15)$$

где $\hat{\delta}$ может иметь как отрицательное, так и положительное значение.

Согласно Руководству ИСО 35, если абсолютное значение оценки смещения меньше или равно половине ширины интервала неопределенности, то принимается, что смещение отсутствует.

Вариация оценки смещения метода измерений возникает из-за разброса получаемых результатов измерений и выражается через стандартное отклонение, которое рассчитывается как:

$$\sigma_{\hat{\delta}} = \sqrt{\frac{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2}{p}}. \quad (16)$$

если известны значения прецизионности, или

$$s_{\delta} = \sqrt{\frac{s_R^2 - (1 - 1/n)s_r^2}{p}}, \quad (17)$$

в случае, если значения прецизионности неизвестны.

Приблизительный 95 %-ный доверительный интервал для смещения метода измерений может быть рассчитан следующим образом

$$\hat{\delta} - A\sigma_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A\sigma_R, \quad (18)$$

где A является величиной, взятой из формулы (6). Если σ_R неизвестно, то вместо него используется его оценка s_R , и A рассчитывается с $\gamma = s_R/s_r$.

Если в такой доверительный интервал попадает нулевое значение, то смещение метода измерений является незначимым при уровне значимости $\alpha = 5\%$; в противном случае оно значимо.

5 Определение лабораторного смещения отдельной лаборатории, использующей стандартный метод измерений

Как будет описано ниже, эксперименты в отдельно взятой лаборатории проводятся в целях оценки лабораторного смещения при условии, что в результате ранее проведенного межлабораторного эксперимента по оценке прецизионности, выполненного в соответствии с ИСО 5725-2, было установлено стандартное отклонение повторяемости метода.

5.1 Проведение эксперимента

Эксперимент проводится строго в соответствии со стандартным методом, и измерения должны выполняться в условиях повторяемости. Перед оценением правильности необходимо произвести проверку прецизионности стандартного метода измерений при реализации его лабораторией. Данная проверка включает сравнение между внутрिलाбораторным стандартным отклонением и установленным (ранее) стандартным отклонением повторяемости стандартного метода измерений.

Схема эксперимента включает измерения, требуемые от отдельной лаборатории при проведении эксперимента по оценке прецизионности, изложенного в ИСО 5725-2. Кроме сокращения до одной лаборатории единственным значительным различием является дополнительное требование по использованию принятого эталонного значения.

Может оказаться так, что попытка измерить лабораторное смещение не стоит затрачиваемых усилий на такой эксперимент – лучше затратить эти усилия на проверку с интервалами, описание которой приводится в ИСО 5725-6. Если повторяемость метода измерений плохая, то практически невозможно достичь высокой степени достоверности при оценке лабораторного смещения.

5.2 Перекрестные ссылки на ИСО 5725-1 и ИСО 5725-2

При изучении ИСО 5725-1 и ИСО 5725-2 в контексте данного документа следует, где необходимо, заменять термины "прецизионность" или "повторяемость и воспроизводимость" на термин "правильность". Применительно к ИСО 5725-2 количество лабораторий $p = 1$, и может быть удобным для одного человека скомбинировать роли "ответственного исполнителя" и "инспектора".

5.3 Количество результатов испытаний

Значение неопределенности в оценке лабораторного смещения зависит от повторяемости метода измерений и от количества полученных результатов испытаний.

В целях обеспечения достаточного количества результатов для определения с высокой вероятностью предварительной заданной величины смещения (приложение С) количество результатов испытаний n должно находиться из следующего выражения:

$$A_w\sigma_r \leq \frac{\Delta_m}{1,84}, \quad (19)$$

где Δ_m – предварительно заданная величина лабораторного смещения, которую исследователь хочет обнаружить на основе результатов эксперимента;

σ_r – стандартное отклонение повторяемости метода измерений и

$$A_w = \frac{1,96}{\sqrt{n}}. \quad (20)$$

5.4 Выбор эталонных материалов

При использовании эталонных материалов применяются требования 4.2.1.

5.5 Статистический анализ

5.5.1 Проверка внутрилабораторного стандартного отклонения

Рассчитайте среднее значение \bar{y}_w из n результатов испытаний и s_w , являющееся оценкой внутрилабораторного стандартного отклонения σ_w , по следующим формулам:

$$\bar{y}_w = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k, \quad (21)$$

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y}_w)^2}. \quad (22)$$

Результаты испытаний следует тщательно проверить на наличие выбросов, используя критерий Граббса, как описано в ИСО 5725-2 (7.3.4).

Если известно стандартное отклонение повторяемости σ_r стандартного метода измерений, то оценка s_w может быть получена, следуя приведенной ниже процедуре.

Рассчитайте отношение

$$C^* = (s_w / \sigma_r)^2 \quad (23)$$

и сравните значение C^* с критическим значением

$$C_{crit}^* = \chi_{(1-\alpha)}^2(v)/v,$$

где $\chi_{(1-\alpha)}^2(v)$ является $(1 - \alpha)$ -квантилем распределения χ^2 с $v [= n - 1]$ степенями свободы. Если отдельно не указано, то α берется равным 0,05.

а) если $C^* \leq C_{crit}^*$: s_w незначимо больше σ_r ;

б) если $C^* > C_{crit}^*$: s_w значимо больше σ_r .

В случае а) значение стандартного отклонения повторяемости метода измерений σ_r будет использовано для определения лабораторного смещения.

В случае б) следует рассмотреть вопрос о повторном проведении эксперимента с осуществлением проверки правильности выполнения стандартного метода на всех его этапах.

5.5.2 Оценка лабораторного смещения

Оценка $\hat{\Delta}$ лабораторного смещения Δ находится из выражения

$$\hat{\Delta} = \bar{y}_w - \mu. \quad (24)$$

Вариация оценки лабораторного смещения обусловлена разбросом результатов измерений и выражается как стандартное отклонение

$$\sigma_{\Delta} = \sigma_r / \sqrt{n}, \quad (25)$$

если известно стандартное отклонение повторяемости, или

$$s_{\Delta} = s_w / \sqrt{n} \quad (26)$$

в том случае, если стандартное отклонение повторяемости неизвестно.

95 % -ный доверительный интервал для лабораторного смещения может быть рассчитан следующим образом

$$\hat{\Delta} - A_w \sigma_r \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + A_w \sigma_r, \quad (27)$$

где A_w находят из формулы (20). Если σ_r неизвестно, то вместо него следует использовать его оценку s_r .

Если полученный интервал содержит нулевое значение, то лабораторное смещение незначимо при уровне значимости $\alpha = 5 \%$; в противном случае оно значимо.

Лабораторное смещение далее рассматривается в ИСО 5725-6.

6 Отчет, представляемый комиссии и принимаемые ею решения

6.1 Отчет, составляемый экспертом по статистике

По завершении статистического анализа эксперт по статистике должен подготовить отчет и представить его комиссии. В отчете должна быть указана следующая информация:

- а) полный список наблюдений, полученных от операторов и/или инспекторов, имеющих отношение к стандартному методу измерений;
- б) полный список исключенных выбросов лабораторий с соответствующим обоснованием их исключения;
- в) полный список любых разбросов и/или выбросов, которые были определены, а также были ли они объяснены, исправлены или исключены;
- д) таблица окончательных результатов соответствующих средних значений и показателей прецизионности;
- е) заключение о том является ли значимым смещение метода измерений по отношению к принятому использованному эталонному; и если является, то указание его величины для каждого уровня.

6.2 Решение, принимаемое комиссией

Отчеты эксперта по статистике рассматриваются комиссией, которая принимает решение по следующим вопросам:

- а) Являются ли несогласующиеся результаты испытаний, если таковые есть, причиной некорректного описания метода измерений?
- б) Какие следует принять меры по отношению к исключенным выбросовым лабораториям?
- в) Следует ли из результатов выбросовых лабораторий, а также комментариев операторов и инспекторов, что необходимо усовершенствовать стандартный метод измерений? Если необходимо, то какие требуются усовершенствования?
- д) Подтверждают ли результаты эксперимента по оценке точности приемлемость рассматриваемого метода измерений для принятия его в качестве стандартного? Какие следует предпринять действия по его опубликованию?

7 Использование данных о правильности

По ИСО 5725-1 (раздел 7).

Приложение А
(справочное)

Условные обозначения и сокращения, используемые во всех частях ИСО 5725

<i>a</i>	– отрезок, отсекаемый на координатной оси в функциональной зависимости $s = a + bm$.
<i>A</i>	– коэффициент, используемый для расчета неопределенности оценки.
<i>b</i>	– угловой коэффициент в функциональной зависимости $s = a + bm$.
<i>B</i>	– составляющая результата испытаний, представляющая отклонение результатов лаборатории от общего среднего значения (лабораторная составляющая смещения).
<i>B_o</i>	– составляющая величины <i>B</i> , представляющая все те факторы, которые не изменяются в промежуточных условиях прецизионности.
<i>B₍₁₎</i> , <i>B₍₂₎</i> и т. д.	– составляющие величины <i>B</i> , представляющие те факторы, которые изменяются в промежуточных условиях прецизионности.
<i>c</i>	– отрезок, отсекаемый на координатной оси в функциональной зависимости $\lg s = c + d \lg m$.
<i>C</i> , <i>C'</i> , <i>C''</i>	– статистики, лежащие в основе критерия.
<i>C_{crit}</i> , <i>C'_{crit}</i> , <i>C''_{crit}</i>	– критические значения для статистических критериев.
<i>CD_p</i>	– критическая разность для вероятности <i>P</i> .
<i>CR_p</i>	– критический размах для вероятности <i>P</i> .
<i>d</i>	– угловой коэффициент в функциональной зависимости $\lg s = c + d \lg m$.
<i>e</i>	– составляющая результата испытаний, представляющая случайную ошибку, имеющую место в каждом результате испытаний.
<i>f</i>	– коэффициент критического размаха.
<i>F_p(v₁, v₂)</i>	– <i>p</i> -квантиль <i>F</i> -распределения с <i>v₁</i> и <i>v₂</i> степенями свободы.
<i>G</i>	– статистика Граббса.
<i>h</i>	– статистика Манделя для межлабораторной совместимости
<i>k</i>	– статистика Манделя для внутрилабораторной совместимости.
<i>LCL</i>	– нижняя контрольная граница (либо граница регулирования, либо предупреждающая граница).
<i>m</i>	– общее среднее значение испытываемой характеристики; уровень.
<i>M</i>	– количество факторов, рассматриваемых в промежуточных условиях прецизионности.
<i>N</i>	– количество повторений (итераций).
<i>n</i>	– количество результатов испытаний, полученных в одной лаборатории на одном уровне (т.е. в ячейке).
<i>p</i>	– количество лабораторий, принимающих участие в межлабораторном эксперименте.
<i>P</i>	– вероятность.
<i>q</i>	– количество уровней испытываемой характеристики в межлабораторном эксперименте.
<i>r</i>	– предел повторяемости.
<i>R</i>	– предел воспроизводимости.
<i>RM</i>	– эталонный материал.
<i>s</i>	– оценка стандартного отклонения.
\hat{s}	– прогнозируемое стандартное отклонение.
<i>T</i>	– итог или сумма какого-либо выражения.
<i>t</i>	– количество объектов испытаний или групп.
<i>UCL</i>	– верхняя контрольная граница (либо граница регулирования, либо предупреждающая граница).
<i>W</i>	– весовой коэффициент, используемый при расчете взвешенной регрессии.
<i>w</i>	– размах серии результатов испытаний.
<i>x</i>	– элемент данных, используемый для критерия Граббса.
<i>y</i>	– результат испытаний.

\bar{y}	– среднее арифметическое значение результатов испытаний.
\bar{Y}	– общее среднее значение результатов испытаний.
α	– уровень значимости.
β	– вероятность ошибки 2-го рода.
γ	– отношение стандартного отклонения воспроизводимости к стандартному отклонению повторяемости (σ_R / σ_r).
Δ	– лабораторное смещение.
$\hat{\Delta}$	– оценка Δ .
δ	– смещение метода измерений.
$\hat{\delta}$	– оценка δ .
λ	– обнаруживаемая разность между двумя лабораторными смещениями или смещениями двух методов измерений.
μ	– истинное значение или принятое эталонное значение испытываемой характеристики.
ν	– число степеней свободы.
ρ	– обнаруживаемое отношение между стандартными отклонениями повторяемости метода В и метода А.
σ	– истинное значение стандартного отклонения.
τ	– составляющая результата испытаний, представляющая изменение, обусловленное временем, прошедшим с момента последней калибровки.
ϕ	– обнаруживаемое отношение между квадратными корнями из межлабораторных средних квадратов метода В и метода А.
$\chi_p^2(\nu)$	– p -квантиль χ^2 -распределения с ν степенями свободы.

Символы, используемые в качестве подстрочных индексов

C	– различие, обусловленное калибровкой.
E	– различие, обусловленное оборудованием.
i	– идентификатор для конкретной лаборатории.
$I()$	– идентификатор для промежуточных показателей прецизионности; в скобках – идентификация типа промежуточного состояния.
j	– идентификатор для конкретного уровня (ИСО 5725-2); идентификатор для группы испытаний или для фактора (5725-3).
k	– идентификатор для конкретного результата испытаний в лаборатории i на уровне j .
L	– межлабораторный.
m	– идентификатор для обнаруживаемого смещения.
M	– различие, обусловленное неидентичностью образцов.
O	– изменяющийся фактор "оператор".
P	– вероятность.
r	– повторяемость.
R	– воспроизводимость.
T	– изменяющийся фактор "время".
W	– внутрилабораторный.
1, 2, 3...	– для результатов испытаний, нумеруемых в порядке их получения.
(1), (2), (3)...	– для результатов испытаний, нумеруемых в порядке возрастания их значений.

Приложение В (справочное)

Пример проведения эксперимента по оценке точности

В.1 Описание эксперимента

Техническим комитетом ИСО/ТК 102, *Железные руды*, был проведен эксперимент по оценке точности при определении содержания марганца в железной руде с использованием метода атомной абсорбции. При этом использовалось пять материалов с принятыми эталонными значениями μ , которые приведены в таблице В.1 (эти значения не сообщались лабораториям).

Каждая из лабораторий получила по две колбы с исследуемым объектом, отобранных случайным образом для каждого уровня, и провела повторные анализы для каждой колбы. Целью использования комбинации из двух колб являлось подтверждение отсутствия различия между колбами. Анализ проводился таким образом, что в случае подтверждения идентичности содержимого колб четыре аналитических результата могут рассматриваться как результаты, полученные в условиях повторяемости.

Анализ результатов показал, что различие между колбами незначимо и образец был признан однородным. Поэтому результаты, полученные каждой лабораторией, могут быть признаны как полученные в условиях повторяемости. Аналитические результаты приведены в таблице В.2. Средние значения и дисперсии по каждой лаборатории приводятся в таблице В.3.

В.2 Оценивание прецизионности

В целях оценивания прецизионности аналитического метода был проведен анализ полученных данных с использованием процедуры, изложенной в ИСО 5725-2. Результаты исследований по каждому уровню показаны на рисунках В.1 – В.5.

Разбросы и выбросы были определены как с использованием критерия Кохрена, так и критерия Граббса и приведены в таблице В.4. Точки, заключенные в прямоугольник на рисунках В.1 – В.5, используются для обозначения результатов, которые идентифицированы как выбросы. Из таблицы В.4 видно, что семь результатов были признаны выбросами, пять из которых принадлежат двум лабораториям (лаборатории 10 и 19). Один результат, который также принадлежит лаборатории 10, был признан разбросом.

Значения k и h показаны на рисунках В.6 и В.7. Значения h (рисунок 6) определенно указывают на то, что лаборатория 10 получает очень низкие результаты; два из них (уровень 2 и 3) были признаны выбросами. С учетом этого было принято решение полностью исключить из рассмотрения результаты лаборатории 10, что будет вопросом отдельного рассмотрения, предполагающего проведение соответствующих корректирующих мероприятий. Кроме этого, в результате проверки с помощью критерия Граббса результаты, полученные лабораторией 7 на уровне 1, были исключены как выброс. Значения k (рисунок В.7) показывают то, что лаборатории 10, 17 и 19 имеют тенденцию к получению большего внутрिलाбораторного разброса результатов измерений, чем остальные лаборатории. Здесь возникает необходимость принятия соответствующих мер с помощью более тщательного обследования этих лабораторий или, если необходимо «ужесточения» протокола метода измерений. Для анализа было принято решение исключить выбросы, выявленные с использованием критерия Кохрена, т. е. данные, полученные лабораторией 19 на уровнях 3 и 5, и результаты, полученные лабораторией 17 на уровне 5.

Затем на основании данных, которые остались после исключения выбросов, были рассчитаны стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости. Результаты этого вычисления сведены в таблицу В.5 и нанесены на график (рисунок В.8) напротив каждого уровня. Из рисунка В.8 видно, что наиболее подходящей зависимостью для отношения между прецизионностью и уровнем концентрации является линейная функция. Формулы линейной регрессии для стандартных отклонений воспроизводимости и повторяемости в зависимости от каждого уровня имеют следующий вид:

$$s_r = 0,000\ 579 + 0,008\ 85\ m;$$

$$s_R = 0,000\ 737 + 0,015\ 57\ m.$$

В.3 Оценивание правильности

Правильность метода измерений определялась с помощью расчета 95 % доверительных интервалов смещения метода измерений, используя формулу (18) настоящего стандарта, и сравнением их с нулем (таблица В.5). Поскольку на уровнях 3, 4 и 5 в рассчитанные доверительные интервалы попадает значение нуля, то смещение данного метода измерений незначимо на уровнях высокой концентрации марганца: 3, 4 и 5; поскольку в доверительные интервалы на уровнях 1 и 2 значение нуля не попадает, то смещение значительно на уровнях низкой концентрации марганца: 1 и 2.

В.4 Дальнейший анализ

Дополнительная информация может быть получена из имеющихся данных посредством проведения дополнительного анализа, такого как регрессионный анализ \bar{y} по отношению к μ .

Таблица В.1 – Содержание марганца в железных рудах: Принятые эталонные значения

Уровень	1	2	3	4	5
Принятые эталонные значения μ , % Mn	0,010 0	0,093 0	0,401 0	0,777 0	2,530 0

Таблица В.2 – Содержание марганца в железных рудах: Результаты анализа в виде процентного содержания марганца

Номер лаборатории	Номер колбы	Уровень									
		1		2		3		4		5	
1	1	0,011 8	0,012 1	0,088 0	0,087 5	0,408	0,407	0,791	0,791	2,584	2,560
	2	0,012 1	0,012 1	0,086 5	0,086 7	0,407	0,408	0,794	0,801	2,535	2,545
2	1	0,013 1	0,011 5	0,089 4	0,086 1	0,411	0,405	0,760	0,766	2,543	2,591
	2	0,011 5	0,011 5	0,088 7	0,086 7	0,406	0,399	0,766	0,783	2,516	2,567
3	1	0,011 8	0,011 2	0,086 4	0,084 9	0,410	0,403	0,752	0,767	2,526	2,463
	2	0,011 0	0,010 4	0,086 7	0,089 6	0,408	0,400	0,755	0,753	2,515	2,493
4	1	0,010 7	0,012 1	0,088 1	0,089 2	0,402	0,402	0,780	0,750	2,560	2,520
	2	0,011 4	0,012 1	0,086 1	0,087 4	0,404	0,402	0,777	0,750	2,600	2,520
5	1	0,012 0	0,012 8	0,090 4	0,090 4	0,404	0,400	0,775	0,775	2,470	2,510
	2	0,011 2	0,012 8	0,086 2	0,087 0	0,404	0,396	0,770	0,780	2,500	2,480
6	1	0,011 1	0,011 0	0,089 2	0,089 3	0,402	0,398	0,786	0,782	2,531	2,514
	2	0,011 0	0,011 1	0,090 0	0,086 4	0,408	0,404	0,780	0,772	2,524	2,494
7	1	0,008 8	0,009 5	0,089 3	0,089 5	0,390	0,390	0,754	0,762	2,510	2,521
	2	0,007 0	0,008 6	0,085 9	0,088 6	0,395	0,395	0,758	0,756	2,500	2,513
8	1	0,011 5	0,011 2	0,082 3	0,082 3	0,390	0,396	0,761	0,765	2,501	2,499
	2	0,011 3	0,011 3	0,082 8	0,082 9	0,400	0,389	0,770	0,766	2,507	2,490
9	1	0,012 3	0,012 0	0,086 2	0,086 6	0,414	0,414	0,765	0,765	2,523	2,520
	2	0,011 7	0,011 8	0,086 5	0,087 6	0,411	0,414	0,765	0,765	2,521	2,508
10	1	0,009 5	0,008 6	0,078 0	0,072 0	0,390	0,370	0,746	0,730	2,530	2,580
	2	0,009 2	0,008 4	0,078 0	0,073 0	0,392	0,374	0,750	0,738	2,510	2,610
11	1	0,012 5	0,012 5	0,090 0	0,089 0	0,405	0,395	0,790	0,780	2,520	2,520
	2	0,013 0	0,012 5	0,089 0	0,089 5	0,400	0,405	0,785	0,790	2,530	2,520
12	1	0,012 5	0,013 0	0,088 5	0,089 0	0,405	0,395	0,790	0,780	2,535	2,525
	2	0,011 5	0,013 0	0,089 0	0,087 5	0,405	0,390	0,775	0,790	2,550	2,495
13	1	0,012 5	0,011 6	0,084 2	0,083 2	0,399	0,399	0,784	0,777	2,523	2,523
	2	0,012 1	0,011 6	0,083 2	0,082 8	0,398	0,399	0,782	0,777	2,527	2,537
14	1	0,011 6	0,012 0	0,089 8	0,089 0	0,418	0,416	0,797	0,800	2,602	2,602
	2	0,009 8	0,011 6	0,090 0	0,090 2	0,415	0,415	0,801	0,790	2,592	2,602
15	1	0,010 8	0,011 2	0,087 1	0,086 0	0,399	0,400	0,775	0,774	2,488	2,495
	2	0,011 2	0,011 1	0,088 3	0,086 1	0,397	0,401	0,783	0,773	2,503	2,485
16	1	0,010 9	0,010 8	0,084 6	0,085 8	0,392	0,400	0,779	0,769	2,528	2,516
	2	0,011 1	0,011 0	0,084 9	0,085 5	0,396	0,397	0,751	0,753	2,528	2,525

Окончание таблицы В.2

Номер лаборатории	Номер колбы	Уровень									
		1		2		3		4		5	
17	1	0,010 0	0,011 0	0,084 9	0,088 0	0,409	0,410	0,766	0,794	2,571	2,380
	2	0,010 0	0,010 0	0,083 0	0,089 0	0,392	0,402	0,755	0,775	2,429	2,488
18	1	0,011 7	0,010 2	0,088 0	0,088 1	0,405	0,404	0,771	0,773	2,520	2,511
	2	0,012 5	0,010 3	0,086 8	0,088 2	0,402	0,403	0,778	0,763	2,514	2,503
19	1	0,009 9	0,012 8	0,094 5	0,090 5	0,398	0,375	0,770	0,767	2,483	2,351
	2	0,011 8	0,012 8	0,092 4	0,088 4	0,418	0,382	0,799	0,760	2,485	2,382

Таблица В.3 – Содержание марганца в железных рудах: Средние значения и дисперсии результатов в каждой лаборатории

Номер лаборатории	Уровень				
	1	2	3	4	5
Среднее значение в лаборатории					
1	0,012 03	0,087 18	0,407 50	0,794 25	2,556 00
2	0,011 90	0,087 73	0,405 25	0,768 75	2,554 25
3	0,011 10	0,086 90	0,405 25	0,756 75	2,499 25
4	0,011 58	0,087 70	0,402 50	0,764 25	2,550 00
5	0,012 20	0,088 50	0,401 00	0,775 00	2,490 00
6	0,011 05	0,088 73	0,403 00	0,780 00	2,515 75
7	0,008 48	0,088 33	0,392 50	0,757 50	2,511 00
8	0,011 33	0,082 58	0,393 75	0,765 50	2,499 25
9	0,011 95	0,086 73	0,413 25	0,765 00	2,518 00
10	0,008 93	0,075 25	0,381 50	0,741 00	2,557 50
11	0,012 63	0,089 38	0,401 25	0,786 25	2,522 50
12	0,012 50	0,088 50	0,398 75	0,783 75	2,526 25
13	0,011 95	0,083 35	0,398 75	0,780 00	2,527 50
14	0,011 25	0,089 75	0,416 00	0,797 00	2,599 50
15	0,011 08	0,086 88	0,399 25	0,776 25	2,492 75
16	0,010 95	0,085 20	0,396 25	0,763 00	2,524 25
17	0,010 25	0,086 23	0,403 25	0,772 50	2,467 00
18	0,011 18	0,087 78	0,403 50	0,771 25	2,512 00
19	0,011 83	0,091 45	0,393 25	0,774 00	2,425 25
Дисперсия в лаборатории					
1	$0,225 0 \times 10^{-7}$	$0,489 2 \times 10^{-6}$	$0,333 3 \times 10^{-6}$	$0,222 5 \times 10^{-4}$	$0,454 0 \times 10^{-3}$
2	$0,640 0 \times 10^{-6}$	$0,248 2 \times 10^{-5}$	$0,242 5 \times 10^{-4}$	$0,982 5 \times 10^{-4}$	$0,103 4 \times 10^{-2}$
3	$0,333 3 \times 10^{-6}$	$0,386 0 \times 10^{-5}$	$0,209 2 \times 10^{-4}$	$0,482 5 \times 10^{-4}$	$0,772 2 \times 10^{-3}$
4	$0,449 2 \times 10^{-6}$	$0,168 7 \times 10^{-5}$	$0,100 0 \times 10^{-5}$	$0,272 2 \times 10^{-3}$	$0,146 7 \times 10^{-2}$
5	$0,586 7 \times 10^{-6}$	$0,492 0 \times 10^{-5}$	$0,146 7 \times 10^{-4}$	$0,166 7 \times 10^{-4}$	$0,333 3 \times 10^{-3}$
6	$0,333 3 \times 10^{-8}$	$0,252 9 \times 10^{-5}$	$0,173 3 \times 10^{-4}$	$0,346 7 \times 10^{-4}$	$0,258 9 \times 10^{-3}$
7	$0,111 6 \times 10^{-5}$	$0,276 3 \times 10^{-5}$	$0,833 3 \times 10^{-5}$	$0,116 7 \times 10^{-4}$	$0,753 3 \times 10^{-4}$
8	$0,158 3 \times 10^{-7}$	$0,102 5 \times 10^{-6}$	$0,269 2 \times 10^{-4}$	$0,136 7 \times 10^{-4}$	$0,495 8 \times 10^{-4}$
9	$0,700 0 \times 10^{-7}$	$0,369 2 \times 10^{-6}$	$0,225 0 \times 10^{-5}$	0	$0,460 0 \times 10^{-4}$
10	$0,262 5 \times 10^{-6}$	$0,102 5 \times 10^{-4}$	$0,123 7 \times 10^{-3}$	$0,786 7 \times 10^{-4}$	$0,209 2 \times 10^{-2}$
11	$0,625 0 \times 10^{-7}$	$0,229 2 \times 10^{-6}$	$0,229 2 \times 10^{-4}$	$0,229 2 \times 10^{-4}$	$0,250 0 \times 10^{-4}$
12	$0,500 0 \times 10^{-6}$	$0,500 0 \times 10^{-6}$	$0,562 5 \times 10^{-4}$	$0,562 5 \times 10^{-4}$	$0,539 6 \times 10^{-3}$
13	$0,190 0 \times 10^{-6}$	$0,356 7 \times 10^{-6}$	$0,250 0 \times 10^{-6}$	$0,126 7 \times 10^{-4}$	$0,436 7 \times 10^{-4}$
14	$0,970 0 \times 10^{-6}$	$0,276 7 \times 10^{-6}$	$0,200 0 \times 10^{-5}$	$0,246 7 \times 10^{-4}$	$0,250 0 \times 10^{-4}$

Окончание таблицы В.3

Номер лаборатории	Уровень				
	1	2	3	4	5
15	$0,358\ 3 \times 10^{-7}$	$0,114\ 9 \times 10^{-5}$	$0,291\ 7 \times 10^{-5}$	$0,209\ 2 \times 10^{-4}$	$0,642\ 5 \times 10^{-4}$
16	$0,166\ 7 \times 10^{-7}$	$0,300\ 0 \times 10^{-6}$	$0,109\ 2 \times 10^{-4}$	$0,178\ 7 \times 10^{-3}$	$0,322\ 5 \times 10^{-4}$
17	$0,250\ 0 \times 10^{-6}$	$0,766\ 9 \times 10^{-5}$	$0,689\ 2 \times 10^{-4}$	$0,272\ 3 \times 10^{-3}$	$0,675\ 7 \times 10^{-2}$
18	$0,124\ 9 \times 10^{-5}$	$0,429\ 2 \times 10^{-6}$	$0,166\ 7 \times 10^{-5}$	$0,389\ 2 \times 10^{-4}$	$0,500\ 0 \times 10^{-4}$
19	$0,186\ 9 \times 10^{-5}$	$0,680\ 3 \times 10^{-5}$	$0,364\ 9 \times 10^{-3}$	$0,295\ 3 \times 10^{-3}$	$0,476\ 3 \times 10^{-2}$

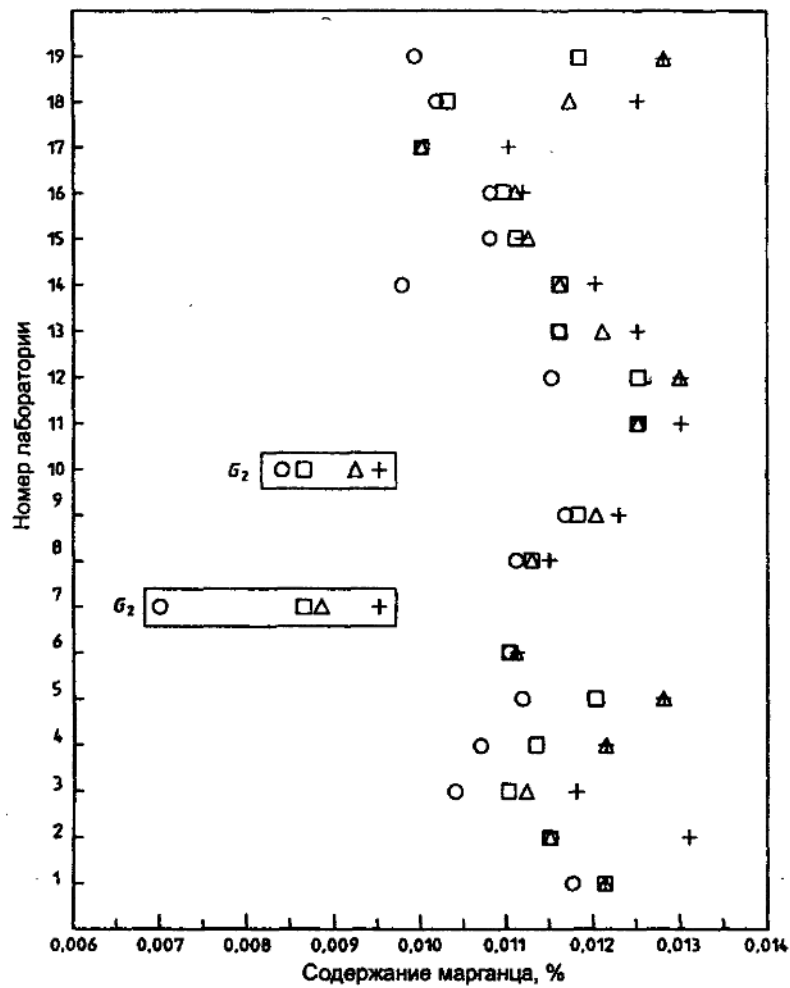
Таблица В.4 – Содержание марганца в железных рудах: Выбросы и разбросы

Уровень	Лаборатория	Рассчитанная статистика ¹	Критическое значение ¹
Список выбросов ($\alpha = 0,01$)			
1	7 10	$G2 = 0,295$	$G2(19) = 0,339\ 8$
2	10	$G1 = 3,305$	$G1(19) = 2,968$
3	19 10	$C = 0,474$ $C = 0,305$	$C(4; 19) = 0,276$ $C(4; 18) = 0,288$
4	–	–	–
5	17 19	$C = 0,358$ $C = 0,393$	$C(4; 19) = 0,276$ $C(4; 18) = 0,288$
Список разбросов ($\alpha = 0,05$)			
1	–	–	–
2	–	–	–
3	–	–	–
4	–	–	–
5	10	$C = 0,284$	$C(4; 17) = 0,250$

¹ C = критерий Кохрена.
G1 = критерий Граббса для одного выбросового наблюдения.
G2 = критерий Граббса для двух выбросовых наблюдений.

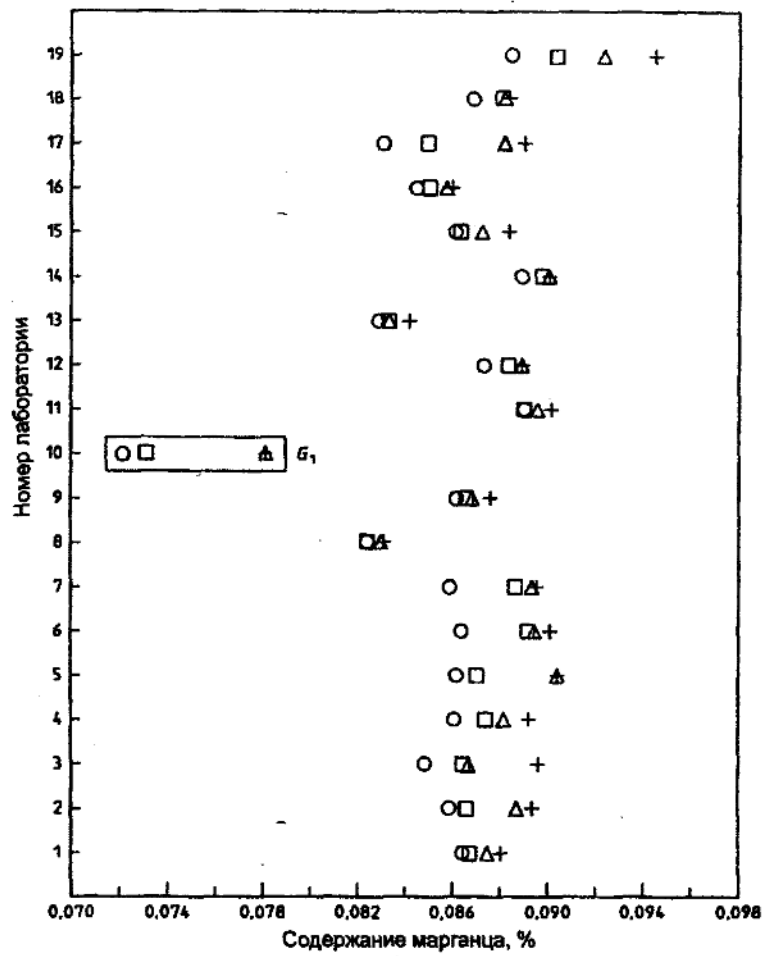
Таблица В.5 – Содержание марганца в железных рудах: Оценка стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости и смещения метода измерений

	Уровень				
	1	2	3	4	5
n	4	4	4	4	4
p	17	18	17	18	16
s_r	0,000 65	0,001 43	0,004 07	0,008 95	0,018 15
s_R	0,000 84	0,002 48	0,007 06	0,01385	0,032 46
γ	1,29	1,73	1,73	1,54	1,79
A	0,352 8	0,399 9	0,411 7	0,383 0	0,428 7
AS_R	0,000 296	0,000 991	0,002 906	0,005 301	0,013 916
\bar{y}	0,011 6	0,087 4	0,402 4	0,773 9	2,524 9
μ	0,010 0	0,093 0	0,401 0	0,777 0	2,530 0
$\hat{\delta}$	0,001 6	–0,005 6	0,001 4	–0,003 1	–0,005 1
$\hat{\delta} - AS_R$	0,001 3	–0,006 6	–0,001 5	–0,008 4	–0,0190
$\hat{\delta} + AS_R$	0,001 9	–0,004 6	0,004 3	0,002 2	0,008 8



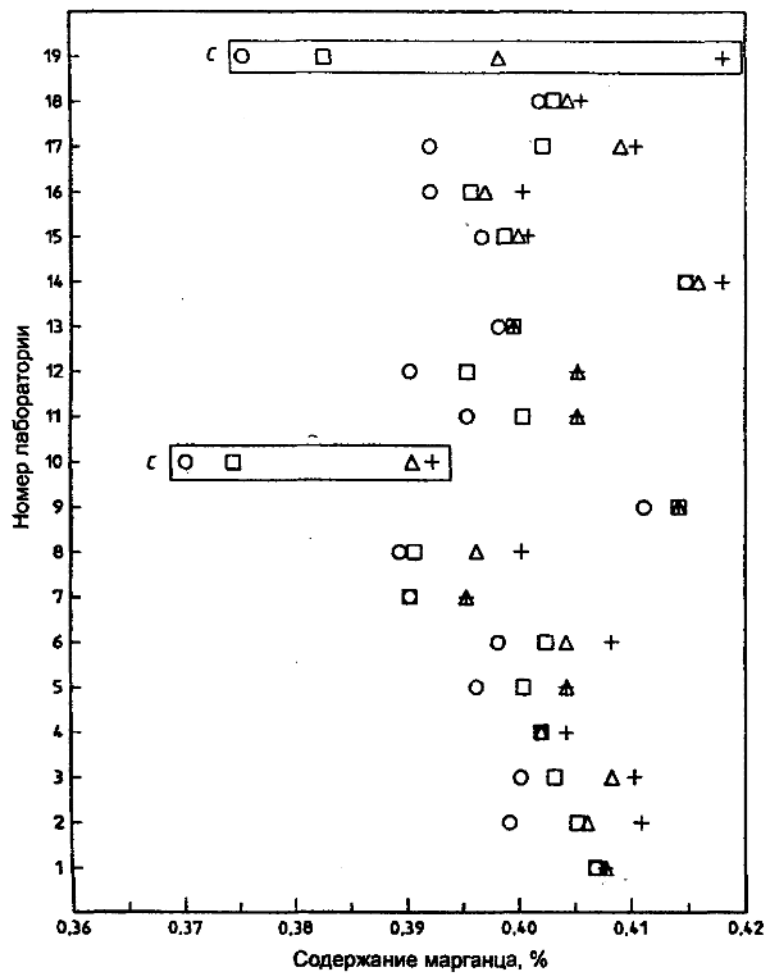
Примечание – Точки, заключенные в прямоугольник, обозначают результаты испытаний, идентифицированные как выбросы с помощью критерия Граббса для двух выбросовых наблюдений (G2).

Рисунок В.1 – Содержание марганца в железных рудах: Результаты испытаний на уровне 1



Примечание – Точки, заключенные в прямоугольник, обозначают результаты испытаний, идентифицированные как выбросы с помощью критерия Граббса для одного выбросового наблюдения (G1)

Рисунок В.2 – Содержание марганца в железных рудах: Результаты испытаний на уровне 2



Примечание – Точки, заключенные в прямоугольник, обозначают результаты испытаний, идентифицированные как выбросы с помощью критерия Кохрена (C).

Рисунок В.3 – Содержание марганца в железных рудах: Результаты испытаний на уровне 3

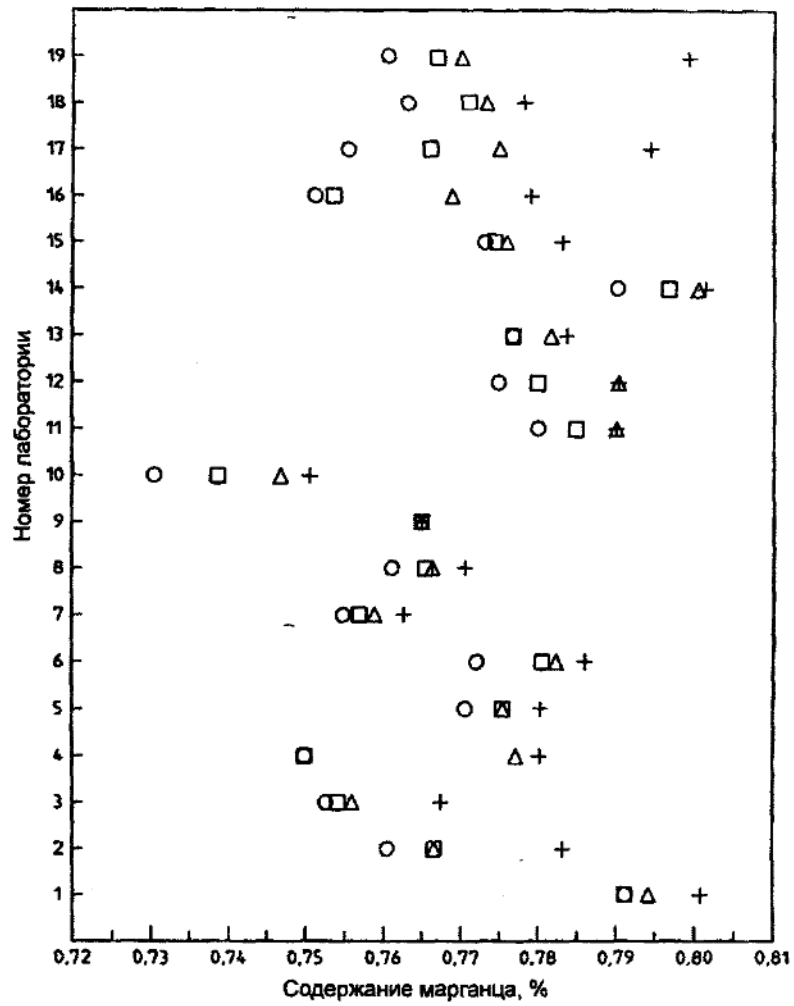
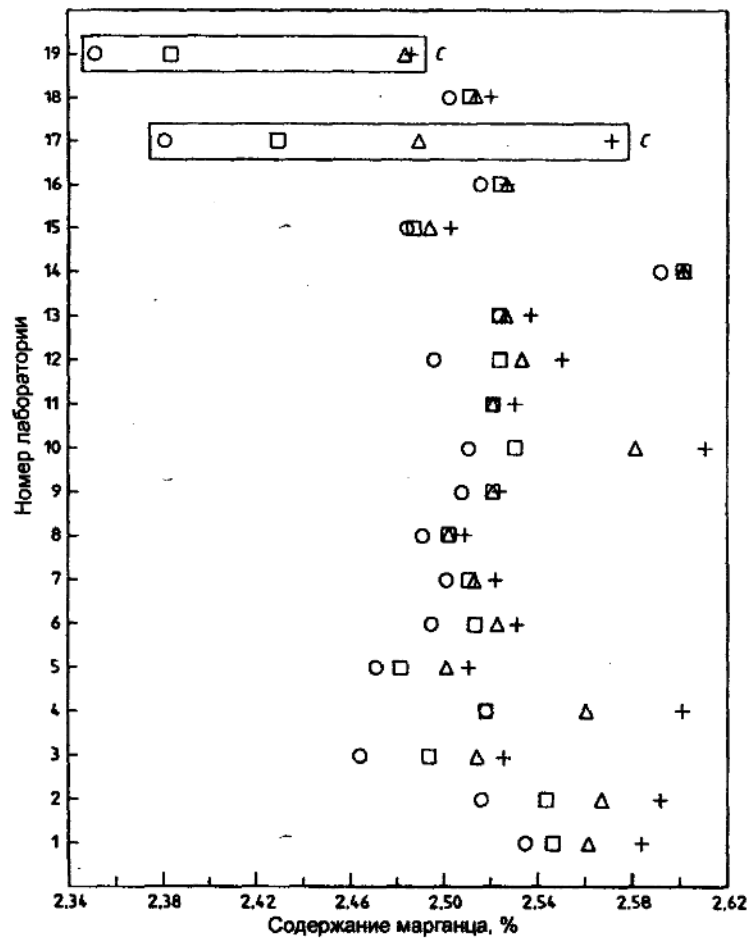


Рисунок В.4 – Содержание марганца в железных рудах: Результаты испытаний на уровне 4



Примечание – Точки, заключенные в прямоугольник, обозначают результаты испытаний, идентифицированные как выбросы с помощью критерия Кохрена (C).

Рисунок В.5 – Содержание марганца в железных рудах: Результаты испытаний на уровне 5

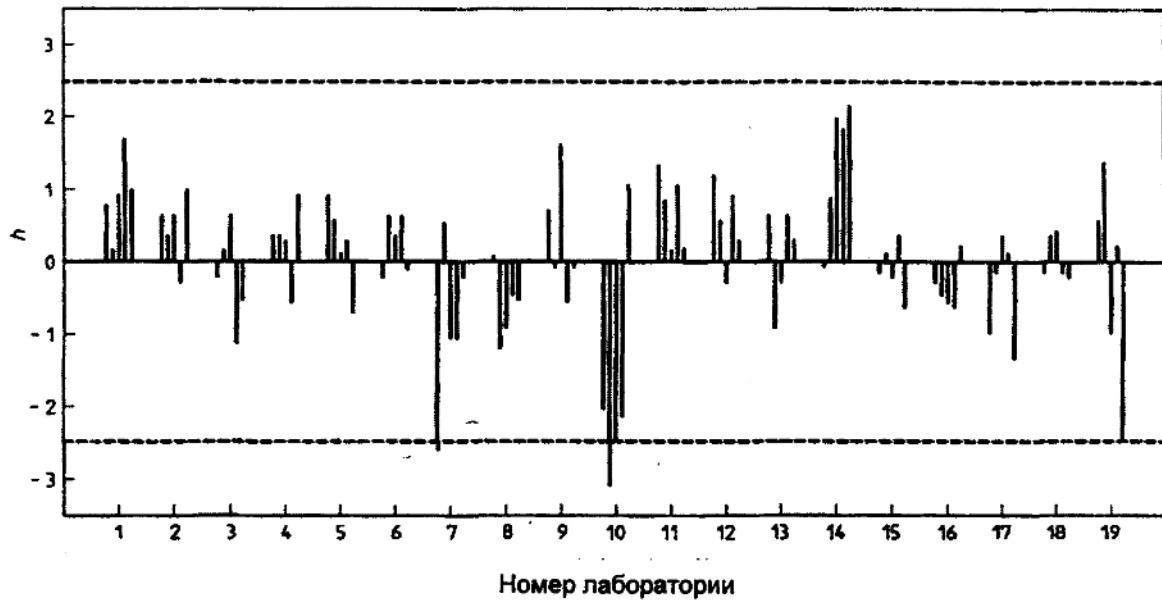


Рисунок В.6 – Содержание марганца в железных рудах: Значения h , сгруппированные по лабораториям



Рисунок В.7 – Содержание марганца в железных рудах: Значения k , сгруппированные по лабораториям

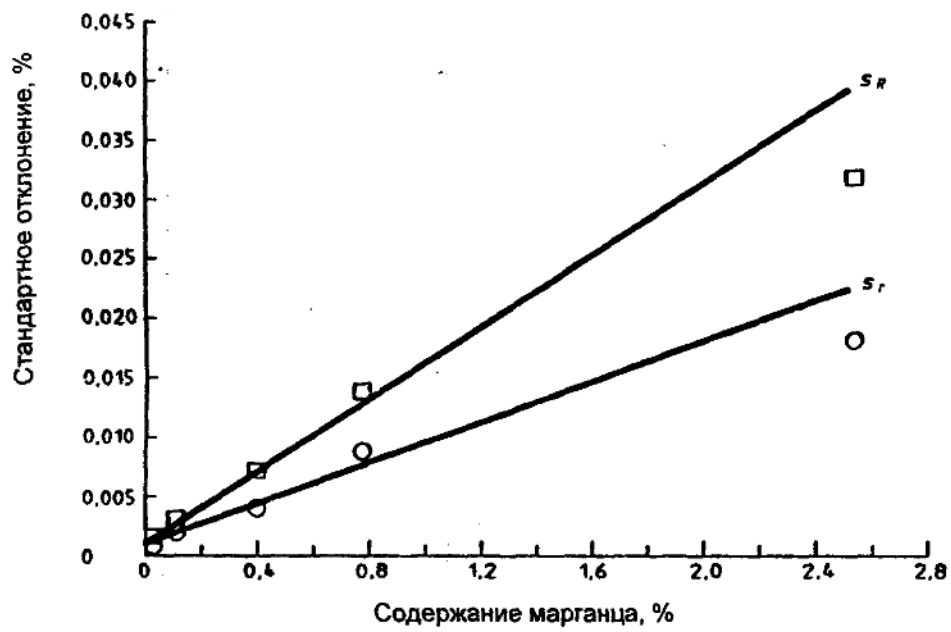


Рисунок В.8 – Содержание марганца в железных рудах: Стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости в виде линейных зависимостей от уровня концентрации m

Приложение С
(справочное)

Вывод формул

С.1 Формулы (5) и (6) по 4.5 настоящего стандарта

Минимальное количество лабораторий p и результатов испытаний n рассчитываются так, чтобы выполнялись следующие два условия:

а) эксперимент должен быть таким, чтобы обнаружить, что смещение равно нулю с вероятностью $1 - \alpha = 0,95$;

б) эксперимент должен быть таким, чтобы обнаружить предварительно заданную величину смещения δ_m с вероятностью $1 - \beta = 0,95$.

Первое условие приведено в 4.7.2 настоящего стандарта, где доверительный интервал для смещения метода измерений δ используется для выполнения статистической проверки нулевой гипотезы, согласно которой смещение равно нулю ($H_0: \delta = 0$) против альтернативной гипотезы, согласно которой смещение не равно нулю ($H_1: \delta \neq 0$).

Эквивалентной формой такой проверки будет сравнение абсолютного значения оценки смещения метода измерений

$$|\hat{\delta}| = |\bar{y} - \mu|$$

с критическим значением K ; и нулевая гипотеза H_0 ($\delta = 0$) отвергается, если $|\hat{\delta}| > K$ [или не отвергается, если $|\hat{\delta}| \leq K$].

Значение K может быть рассчитано с использованием требования, согласно которому вероятность отклонения нулевой гипотезы H_0 , если она верна, должна быть равна выбранному уровню значимости $\alpha = 5\%$.

$$\begin{aligned} P(|\hat{\delta}| > K | \delta = 0) &= \alpha = 0,05 \\ P(|\hat{\delta}| \leq K | \delta = 0) &= 1 - \alpha = 0,95 = \\ &= \Phi\left(\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) - \Phi\left(-\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) = 2\Phi\left(\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) - 1 \\ \Phi\left(\frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) &= 0,975 \\ \frac{K}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} &= u_{0,975} = 1,960 \\ K &= 1,960\sqrt{V(\hat{\delta})}, \end{aligned} \tag{C.1}$$

где $\Phi(\)$ – интегральная функция распределения стандартного нормального распределения;

u_p – p -квантиль стандартного нормального распределения;

$V(\hat{\delta})$ – дисперсия оценки смещения метода измерений;

$$\begin{aligned} V(\hat{\delta}) = V(\bar{y} - \mu) = V(\bar{y}) &= \frac{\sigma_L^2}{p} + \frac{\sigma_r^2}{pn} = \frac{\sigma_R^2 - \sigma_r^2}{p} + \frac{\sigma_r^2}{pn} = \frac{n(\sigma_R^2 - \sigma_r^2/\gamma^2) + \sigma_r^2/\gamma^2}{pn} = \\ &= \left(\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}\right) \sigma_R^2, \end{aligned}$$

где σ_L^2 – межлабораторная дисперсия, так что

$$\sigma_R^2 = \sigma_L^2 + \sigma_r^2 \quad \text{и} \\ \gamma = \sigma_R / \sigma_r.$$

Согласно второму условию эксперимент должен быть таким, чтобы обнаружить предварительно заданную величину смещения δ_m с вероятностью $1 - \beta = 0,95$:

$$P(|\hat{\delta}| > K | \delta = \delta_m) = 1 - \beta = 0,95.$$

$$P(|\hat{\delta}| \leq K | \delta = \delta_m) = \beta = 0,05 = P\left(\frac{\hat{\delta} - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} \leq \frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right) = \Phi\left(\frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}}\right)$$

$$\frac{K - \delta_m}{\sqrt{V(\hat{\delta})}} = u_{0,05} = -1,645$$

$$K = \delta_m - 1,645\sqrt{V(\hat{\delta})}. \quad (\text{C.2})$$

Приравнивая два выражения для K (С.1 и С.2) получаем:

$$1,960\sqrt{V(\hat{\delta})} = \delta_m - 1,645\sqrt{V(\hat{\delta})}$$

$$(1,960 + 1,645)\sqrt{V(\hat{\delta})} = \delta_m$$

$$\left(1 + \frac{1,645}{1,960}\right)1,960\sqrt{V(\hat{\delta})} = \delta_m$$

$$\left(1 + \frac{1,645}{1,960}\right)A\sigma_R = \delta_m.$$

$$A\sigma_R = \frac{\delta_m}{1,84}.$$

С.2 Формулы (19) и (20) по 5.3 настоящего стандарта

Эти формулы получаются сразу, если в вышеприведенном отношении (С.1) заменить δ , δ_m , $\hat{\delta}$, $V(\hat{\delta})$ и A на Δ , Δ_m , $\hat{\Delta}$, $V(\hat{\Delta})$ и A_w , соответственно, а выражение для определения $V(\hat{\delta})$ заменить на выражение

$$V(\hat{\Delta}) = \sigma_r^2 / n.$$

Приложение D
(справочное)

**Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки,
межгосударственным стандартам, принятым в качестве идентичных
межгосударственных стандартов**

Таблица D.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ИСО 3534-1:1993 Статистика – Словарь и символы – Часть 1: Вероятность и общие статистические термины		*
ИСО 5725-1:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений – Часть 1: Общие принципы и определения	IDT	ГОСТ ИСО 5725-1-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
ИСО 5725-2:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений – Часть 2: Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений	IDT	ГОСТ ИСО 5725-2-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его введения рекомендуется использовать данный международный стандарт.		

Приложение Е
(информационное)

Библиография

- [1] ИСО 3534-2:1993 Статистика. Словарь и символы. Часть 2. Статистический качественный контроль (ISO 3534-2:1993 Statistics – Vocabulary and symbols – Part 2: Statistical quality control)
- [2] ИСО 3534-3:1985* Словарь и символы. Часть 3. Планирование эксперимента (ISO 3534-3:1985 Statistics – Vocabulary and symbols – Part 3: Design of experiments)
- [3] ИСО 5725-3:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений (ISO 5725-3:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method)
- [4] ИСО 5725-5:1998 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений (ISO 5725-5:1998 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method)
- [5] ИСО 5725-6:1994 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике (ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 6: Use in practice of accuracy values)
- [6] ИСО Руководство 33:2000 Применение сертифицированных эталонных материалов (ISO Guide 33:2000 Uses of certified reference materials)
- [7] ИСО Руководство 35:1989 Сертификация эталонных материалов. Общие статистические принципы (ISO Guide 35:1989 Certification of reference materials – General and statistical principles)

03.120.30; 17.020

Ключові слова: измерения, испытания, лаборатория, результат измерений, результат испытаний, метод измерений стандартный, эксперимент межлабораторный, точность, правильность, прецизионность, смещение стандартного метода измерений, смещение лабораторное, эксперимент по оценке правильности, материал эталонный, значение эталонное принятое, отклонение стандартное, анализ статистический.
