

Оценка показателей качества результатов анализа по приложению Б РМГ 76-2014

РМГ 76—2014

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методы оценки показателей качества результатов анализа
(в виде характеристики погрешности и ее составляющих)

Б.3.2 Порядок проведения эксперимента и форма представления результатов

Б.3.2.1 В соответствии с требованиями НД на методику анализа получают L результатов анализа аттестованной характеристики в пробах ОО, используемых при проведении эксперимента. Число результатов анализа устанавливают достаточным для обеспечения достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории³⁾ [может быть определено по приложению И (см. таблицу И.3)⁴⁾].

Оценка показателей качества МВИ

В РМГ 76-2014 оценку контролируемого показателя качества считают достоверной, если неопределенность этой оценки не превышает **0,33**

Число контрольных процедур для достоверной оценки каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа определяют на основании

1

$$\gamma = \sqrt{(\gamma^*)^2 + \frac{n-1}{n}}, \quad (\text{И.1})$$

где $\gamma^* = \frac{\sigma_{R_{\text{Л}}}}{\sigma_r}$ (И.2)

$\sigma_{R_{\text{Л}}}$ — точечная оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа ($\sigma_{R_{\text{Л}}} = 0,84 \cdot \sigma_R$ — при отсутствии информации о значении $\sigma_{R_{\text{Л}}}$);

σ_R — точечная оценка показателя воспроизводимости методики анализа;

σ_r — точечная оценка показателя повторяемости методики анализа;

n — число параллельных определений, установленное в методике измерений.

Таблица Б.1 — Результаты единичного анализа образцов для оценивания

Номер ОО ($m = \overrightarrow{1, M}$)	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО), C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ_{0m}	Номер серии результатов единичного анализа ($l = \overrightarrow{1, L}$)	Результат единичного анализа, полученный в условиях повторяемости (номер результата единичного анализа $i, i = \overrightarrow{1, n}$)				
				1	...	i	...	n
1	C_1	Δ_{01}	1	X_{111}	...	X_{11i}	...	X_{11n}
		
		
		
			L	X_{1L1}	...	X_{1Li}	...	X_{1Ln}
.	
m	C_m	Δ_{0m}	1	X_{m11}	...	X_{m1i}	...	X_{m1n}
		
		
			l	X_{ml1}	...	X_{mli}	...	X_{mln}
		
.		
L	X_{mL1}	...	X_{mLi}	...	X_{mLn}			
.		
M	C_M	Δ_{0M}	1	X_{M11}	...	X_{M1i}	...	X_{M1n}
		
		
		
			L	X_{ML1}	...	X_{MLi}	...	X_{MLn}

Б.3.2.3 Оценка показателя повторяемости результатов анализа

Б.3.2.3.1 Рассчитывают среднеарифметическое значение X_{ml} и выборочную дисперсию S_{ml}^2 результатов единичного анализа содержаний компонента в m -м ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{mli}}{n}, \quad (\text{Б.1})$$

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{mli} - \bar{X}_{ml})^2}{n-1} \quad (\text{Б.2})$$

$$m = 1, \dots, M; l = 1, \dots, L.$$

Б.3.2.3.2 На основе полученных значений выборочных дисперсий $S_{m1}^2, \dots, S_{mL}^2$ в m -м ОО проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$ рассчитывают по формуле

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2} \quad (\text{Б.3})$$

Б.3.2.3.3 Неисключенные из расчетов S_{ml}^2 считают однородными и по ним оценивают СКО¹⁾, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО. Эти СКО рассчитывают по формуле

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} S_{m,l}^2}{L'}}, \quad (\text{Б.4})$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений и L' — число неотброшенных дисперсий²⁾.

Б.3.2.3.4 Показатель повторяемости результатов анализа в виде СКО $\sigma_{r\Omega,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -м ОО, устанавливают, принимая равным $S_{r,m}$

$$\sigma_{r\Omega,m} \approx S_{r,m} \quad (\text{Б.5})$$

Б.3.2.4 Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

Б.3.2.4.1 Проводят проверку средних значений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, $\bar{X}_{m,l}$ на наличие выбросов по критерию Граббса.

а) Для результатов анализа каждого ОО $\{\bar{X}_{m,l}, l = 1, \dots, L\}$ находят максимальное $\bar{X}_{m, \max}$ и минимальное $\bar{X}_{m, \min}$ значения.

Рассчитывают $\bar{\bar{X}}_m$ — общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности и их СКО $S_{R,m}$ по формулам:

$$\bar{\bar{X}}_m = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}_{m,l}}{L}, \quad (\text{Б.7})$$

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\bar{X}_{m,l} - \bar{\bar{X}}_m)^2}{L-1}}. \quad (\text{Б.8})$$

б) Рассчитывают статистики Граббса:

$$GR_{m,\max} = \frac{\bar{X}_{m,\max} - \bar{\bar{X}}_m}{S_m} \quad (\text{Б.9}) \quad \text{и} \quad GR_{m,\min} = \frac{\bar{\bar{X}}_m - \bar{X}_{m,\min}}{S_m} \quad (\text{Б.10}), (\text{Б.11})$$

Б.3.2.4.2 Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{R_{л,m}}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -м ОО, устанавливают, принимая равным СКО средних арифметических значений по серии $\bar{X}_{m,l}$ неисключенных (по Б.3.2.4.1) результатов анализа — $S_{R,m}$:

$$\sigma_{R_{л,m}} \approx S_{R,m} \quad (\text{Б.14})$$

Примечания

1 Если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то показатель внутрилабораторной прецизионности рассчитывают по формуле

$$\sigma_{R_{л,m}} \approx \sqrt{S_{R,m}^2 + \frac{S_{r,m}^2}{2}} \quad (\text{Б.15})$$

2 Если полученные значения показателя внутрилабораторной прецизионности меньше соответствующих значений показателя повторяемости, то допускается значения показателя внутрилабораторной прецизионности принимать равными значениям показателя повторяемости.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде предела внутрилабораторной прецизионности $R_{л,m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м ОО, рассчитывают по формуле, аналогично приведенной в 5.13.4:

$$R_{л,m} = Q(P, 2) \cdot \sigma_{R_{л,m}} = Q(0,95,2) \sigma_{R_{л,m}} = 2,77 \sigma_{R_{л,m}} \quad (\text{Б.16})$$

Б.3.2.5 Оценка показателя правильности результатов анализа

Б.3.2.5.1 Рассчитывают значение смещения — $\theta_{л,m}$ лаборатории как разность между средним арифметическим значением результатов анализа \bar{X}_m и аттестованным значением m -го ОО C_m

$$\theta_{л,m} = \bar{X}_m - C_m, m = 1, \dots, M. \quad (\text{Б.17})$$

Б.3.2.5.2 Рассчитывают значение t_m :

$$t_m = \frac{|\theta_{л,m}|}{\sqrt{\frac{S_{R,m}^2}{L} + \frac{\Delta_{ом}^2}{3}}}, \quad (\text{Б.18})$$

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

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

Б.3.2.5.3 Если $t_m \leq t_{\text{табл}}(f)$, то смещение незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равной нулю ($\theta_{л,m} = 0$).

Б.3.2.5.4 Если $t_m > t_{\text{табл}}(f)$, то смещение значимо на фоне случайного разброса.

В этом случае необходимо дополнительно проверить качество результатов проведенного эксперимента.

Б.3.2.5.5 При незначимости $\theta_{л}$ показатель правильности результатов анализа $\Delta_{сн,m}$ (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m -м ОО) для принятой вероятности $P = 0,95$ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{сн,m} = 1,96 \cdot \sqrt{\frac{S_{R,m}^2}{L} + \frac{\Delta_{ом}^2}{3}} = 1,96 \cdot \sigma_{сн,m}, \quad (\text{Б.19})$$

Б.3.2.5.6 При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель правильности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{c_{л,m}} = \max \{ |\theta_{л,m} - 1,96 \sigma_{c_{л,m}}|, |\theta_{л,m} + 1,96 \sigma_{c_{л,m}}| \} \quad (\text{Б.20})$$

при условии, что учет $\theta_{л,m}$ не приведет к превышению показателя точности результатов анализа над показателем точности методики анализа.

Б.3.2.6 Оценка показателя точности результатов анализа

Показатель точности результатов анализа (для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -м ОО) при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для принятой вероятности $P = 0,95$ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,m} = 1,96 \cdot \sqrt{\sigma_{R_{л,m}}^2 + \sigma_{c_{л,m}}^2} = 1,96 \cdot \sigma(\Delta_{л,m}). \quad (\text{Б.21})$$

Примечания

1 Здесь и далее при выполнении условия

$$\frac{\sigma_{c_{л,m}}}{\sigma_{R_{л,m}}} \leq 1/3$$

показатель точности может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{л,m} = \pm 1,96 \sigma_{R_{л,m}}. \quad (\text{Б.22})$$

2 При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель точности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{л,m} = \max \{ |\theta_{л,m} - 1,96 \sigma(\Delta_{л,m})|, |\theta_{л,m} + 1,96 \sigma(\Delta_{л,m})| \}. \quad (\text{Б.23})$$

Протокол
установленных показателей качества результатов
анализа при реализации методики анализа в лаборатории^{1), 2)}

Наименование лаборатории, применяющей данную методику _____

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе
данных специального эксперимента, контрольных измерений,
ненужное зачеркнуть

полученных в период с _____ по _____.

Диапазон измерений и значения показателей точности, правильности и внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа:

Наименование и диапазон измерений определяемых компонентов ³⁾ , _____ единиц измерений	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа в виде СКО $\sigma_{R_{\text{Л}}}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P) $\Delta_{\text{СЛ,Н}}, \Delta_{\text{СЛ,В}}$ или $\pm\Delta_{\text{СЛ}}$ при $ \Delta_{\text{СЛ,Н}} = \Delta_{\text{СЛ,В}}$	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P) $\Delta_{\text{Л,Н}}, \Delta_{\text{Л,В}}$ или $\pm\Delta_{\text{Л}}$ при $ \Delta_{\text{Л,Н}} = \Delta_{\text{Л,В}}$

СОГЛАСОВАНО

Представитель метрологической службы предприятия (управляющий по качеству лаборатории)

« _____ » _____ 20 _____ г.

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель лаборатории

« _____ » _____ 20 _____ г.

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ на основе результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт Шухарта

1. Рассчитывают:

- показатель

внутрилабораторной

прецизионности - σ'_{R_l} ; одна проба

$$\sigma'_{R_l} = \frac{\sum_{l=1}^L R_{kl}}{L \cdot a_2}$$

ИЛИ

$$\sigma'_{R_l} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L R_{kl}^2}{2L}}$$

несколько проб

где - R_{kl} - результат контрольной процедуры,

L - число контрольных процедур, $a_2 = 1,128$.

- математическое ожидание

систематической погрешности

лаборатории ;

$$\theta'_l = \sum_{l=1}^L K_{kl} / L$$

где K_{kl} - результат контрольной процедуры

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

(на основе результатов контрольных процедур, показатели качества - в абсолютных величинах)

- среднеквадратическое отклонение (СКО) систематической погрешности лаборатории σ ;

$$\sigma'_{СЛ} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (K_{\kappa_l} - \theta'_l)^2}{L(L-1)}}$$

- значение t - критерия (для $P=0,95$) ;

$$t = \frac{|\theta'_l|}{\sigma'_{СЛ}}$$

если $t \leq t_{табл}(f)$, то θ'_l - признают незначимым и в расчеты не включают;
если $t > t_{табл}(f)$, θ'_l - подлежит учету.

2. Сопоставляют расчетное значение t с t табличным (для $f = L - 1$, $P=0,95$)

$$t \leq t_{табл}(f)$$

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

(на основе результатов контрольных процедур, показатели качества - в абсолютных величинах)

3. Определяют:

- характеристику

систематической погрешности

$$\Delta'_{CЛ} = 2\sigma'_{CЛ} \text{ если } t \leq t_{табл}(f)$$

$$\Delta'_{CЛ,в}(\Delta'_{CЛ,н}) = \theta'_л \pm 2\sigma'_{CЛ} \text{ если } t > t_{табл}(f)$$

- Показатель точности - если $t \leq t_{табл}(f)$

$$\Delta'_{Л} = 2\sqrt{(\sigma'_{RЛ})^2 + (\sigma'_{CЛ})^2} = 2\sigma(\Delta'_{Л})$$

если $t > t_{табл}(f)$

$$\Delta'_{Л,в}(\Delta'_{Л,н}) = \theta'_л \pm 2\sigma(\Delta'_{Л})$$

РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ (на основе результатов контрольных процедур, показатели качества - в абсолютных величинах)

Если $\frac{\sigma'_{C_{Л}}}{\sigma'_{R_{Л}}} \leq \frac{1}{3}$, то $\sigma(\Delta'_{Л})$ принимают равной $\sigma'_{R_{Л}}$

4. Показатель повторяемости

$$\sigma'_{r_{л}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L r_{к_l}^2}{2L}}$$

**Протокол
установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации
МКХА в лаборатории**

Наименование лаборатории, применяющей данную методику

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе данных специального эксперимента (контрольных измерений), полученных в период с ____ по ____.

Диапазон измерений и значения показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа:

Диапазон измерений	Показатель внутрилабораторной <u>прецизионности</u> результатов анализа в виде СКО σ_{R_x}	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P) $\pm \Delta_{c_x}$ $([\Delta_{c_x,н}, \Delta_{c_x,в}])$	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P) $\pm \Delta_{л}$ ($[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,в}]$)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Представитель метрологической службы предприятия (менеджер по качеству лаборатории)	Руководитель лаборатории
« » 200 г.	« » 200 г.

Номер результата измерений (L=1..20)	Аттестованное значение CO, C, °C	Результат единичного испытания, полученного в условиях повторяемости		Результат испытаний, X ₁ , °C	Выборочная дисперсия результатов параллельных испытаний, S ² ₁ , °C
		X ₁ , °C	X ₂ , °C		
1.	227 ± 3 °C	224	222	223	2
2.		231,5	232,5	232	0,5
3.		226	224	225	2
4.		218	226	222	32
5.		230,5	228,5	230	2
6.		227,5	230,5	229	4,5
7.		219	223	221	8
8.		229	230	230	0,5
9.		225	227	226	2
10.		223	225	224	2
11.		230	229	230	0,5
12.		224	226	225	2
13.		230,5	231,5	231	0,5
14.		222	224	223	2
15.		235	237	236	2
16.		234	234	234	0
17.		228,5	231,5	230	4,5
18.		219,5	221	220	1,125
19.		224	226	225	2
20.		216	218,5	217	3,125
				X _{cp} = 226,8	= 73,25 = 41,25