

**ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЧЕСТВА
РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
(ПРЕЦИЗИОННОСТЬ, ПРАВИЛЬНОСТЬ,
ТОЧНОСТЬ)**

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОЧНОСТЬ (ПРАВИЛЬНОСТЬ И ПРЕЦИЗИОННОСТЬ) МЕТОДОВ
И РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Результат измерений (анализа) – значение характеристики, полученное выполнением процедур, регламентированных методом измерений.

Как правило, результат измерений представляют как среднее нескольких измерений (для не аттестованных методик) и единичного (для аттестованных).

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Прецизионность зависит только от случайных погрешностей и не имеет отношения к истинному значению измеряемой величины.

Мера прецизионности – **стандартное отклонение единичного измерения (выборочное стандартное отклонение результатов измерений).**

Меньшая прецизионность соответствует большему стандартному отклонению.

Прецизионность существенно зависит от регламентированных условий.

Крайними случаями таких условий являются: условия повторяемости и условия воспроизводимости.

Условия повторяемости (сходимости) – при которых результаты измерений получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени. Символы физических величин, изучаемых в условиях повторяемости, имеют нижний индекс – r .

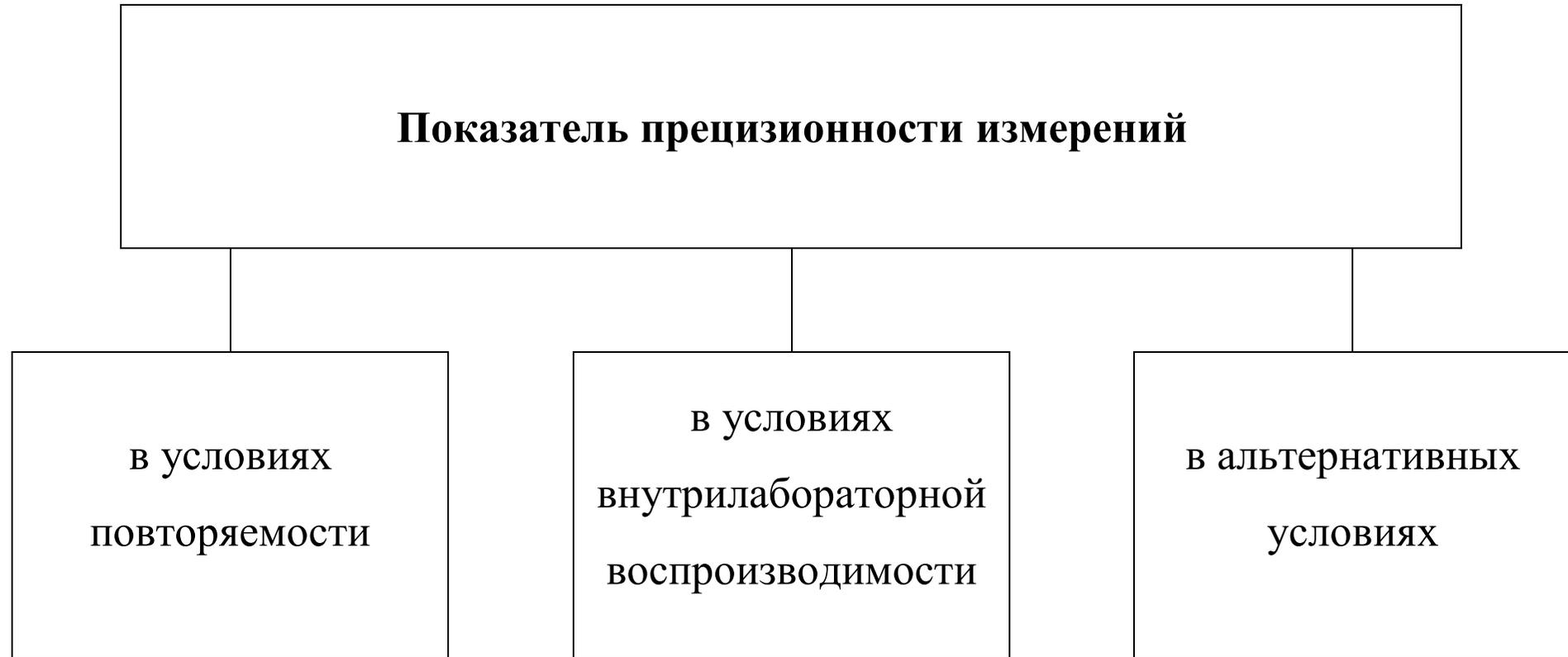
Условия воспроизводимости – условия, при которых результаты измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний **в разных лабораториях**, следовательно, разными операторами и с использованием различного оборудования.

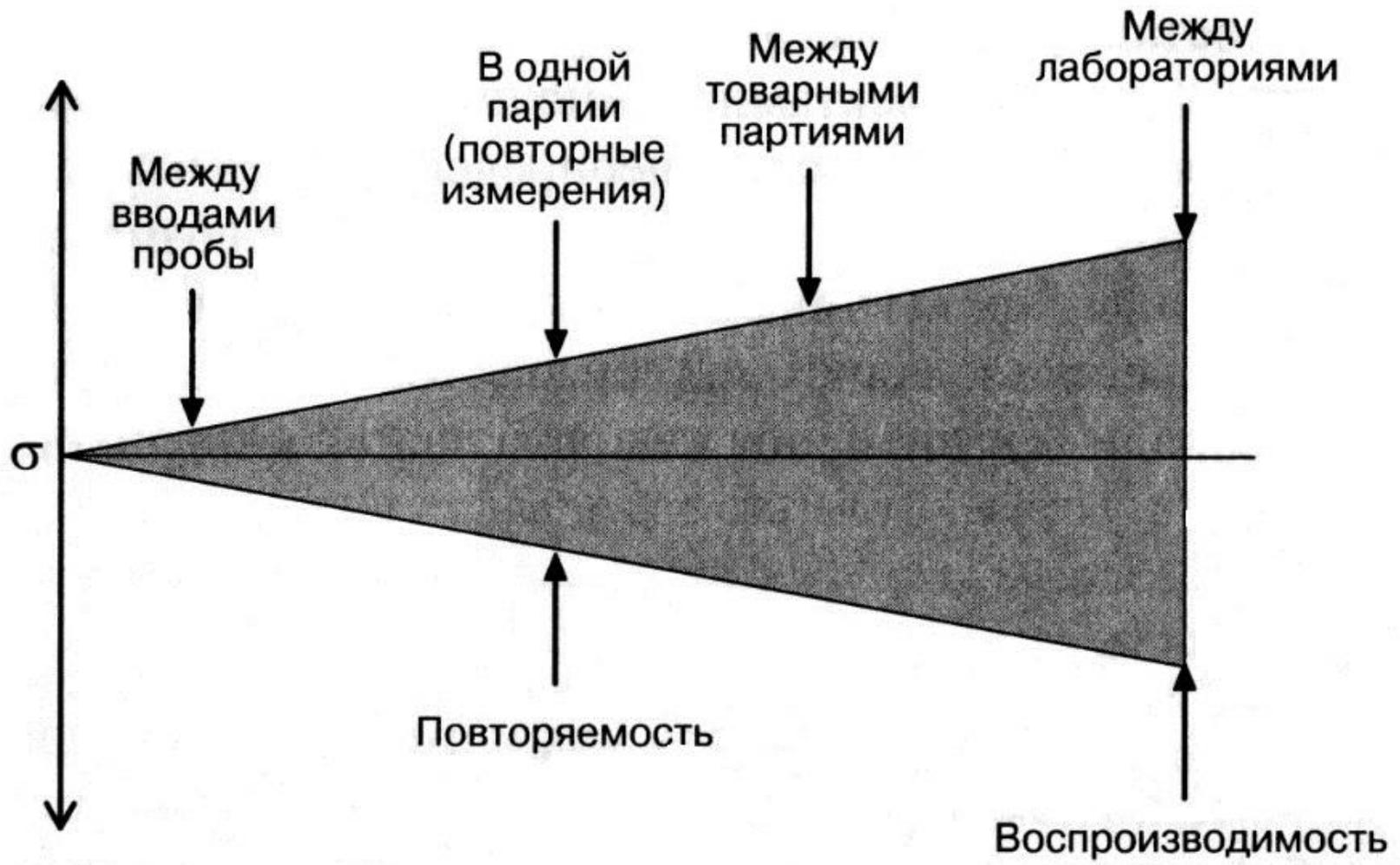
Символы физических величин, изучаемых в условиях воспроизводимости, имеют нижний индекс – R .

Промежуточные условия прецизионности – условия проведения анализа в одной лаборатории, но с одним или несколькими изменяющимися факторами (время, партия реактивов и т.д.) – условия **внутрилабораторной воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности)** – $R_{\text{л}}$.

ПРЕЦИЗИОННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

(случайная составляющая)





Количественная оценка показателя прецизионности

Стандартное отклонение единичного измерения (выборочное стандартное отклонение)

- в условиях повторяемости $S_r(\overset{\circ}{\Delta}); S_r(\overset{\circ}{\delta});$

$$S_r(\overset{\circ}{\Delta}) = \sqrt{\frac{1}{(N-1)} \sum_{n=1}^N (x_n - \bar{x})^2}, \quad S_r(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{S_r(\overset{\circ}{\Delta})}{\bar{x}}; \quad (1)$$

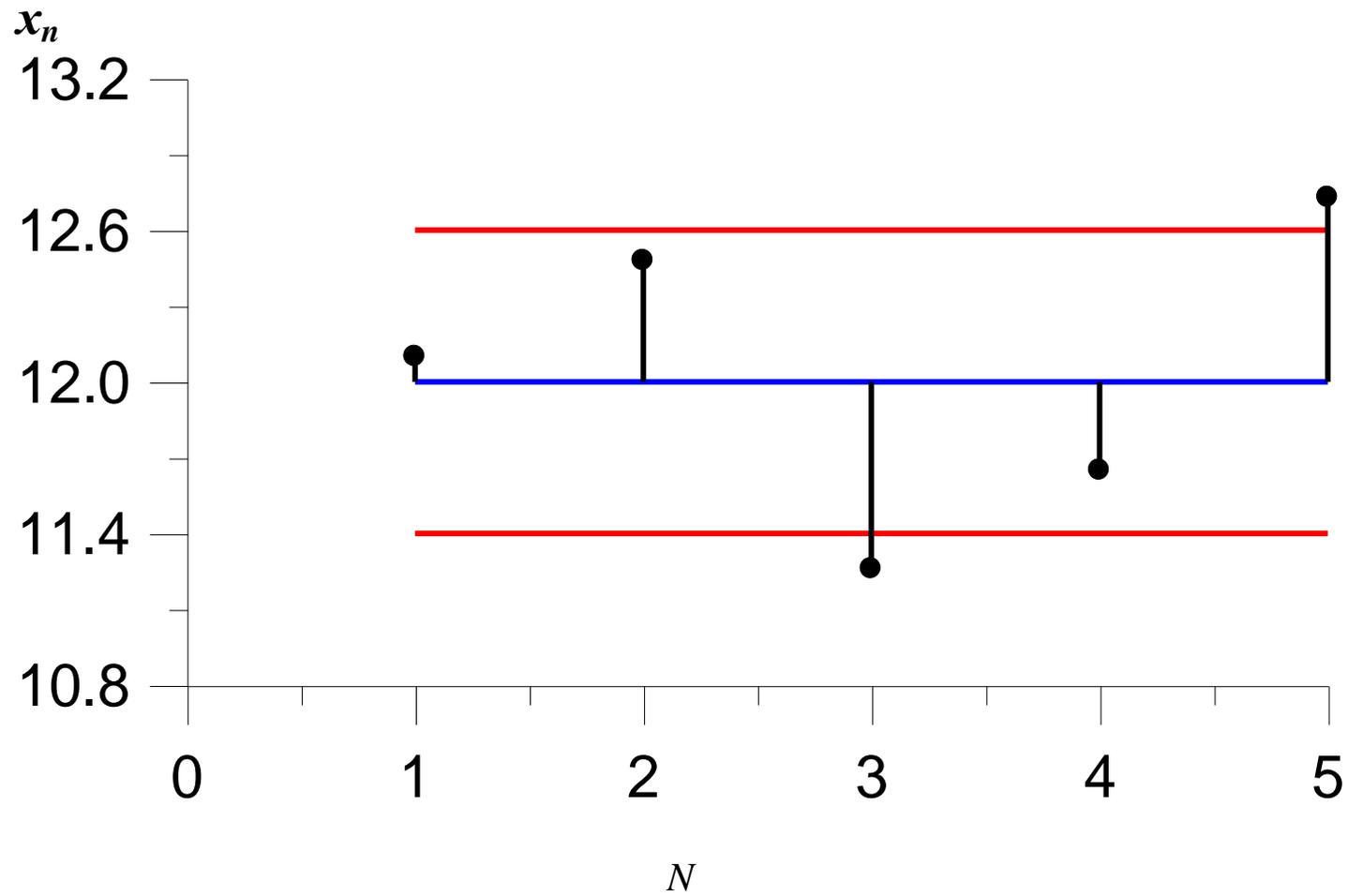
- в условиях внутрилабораторной воспроизводимости $S_R(\overset{\circ}{\Delta}); S_R(\overset{\circ}{\delta});$

$$S_R(\overset{\circ}{\Delta}) = \sqrt{\frac{1}{(L-1)} \sum_{l=1}^L (x_l - \bar{x})^2}, \quad S_R(\overset{\circ}{\delta}) = \frac{S_R(\overset{\circ}{\Delta})}{\bar{x}}. \quad (2)$$

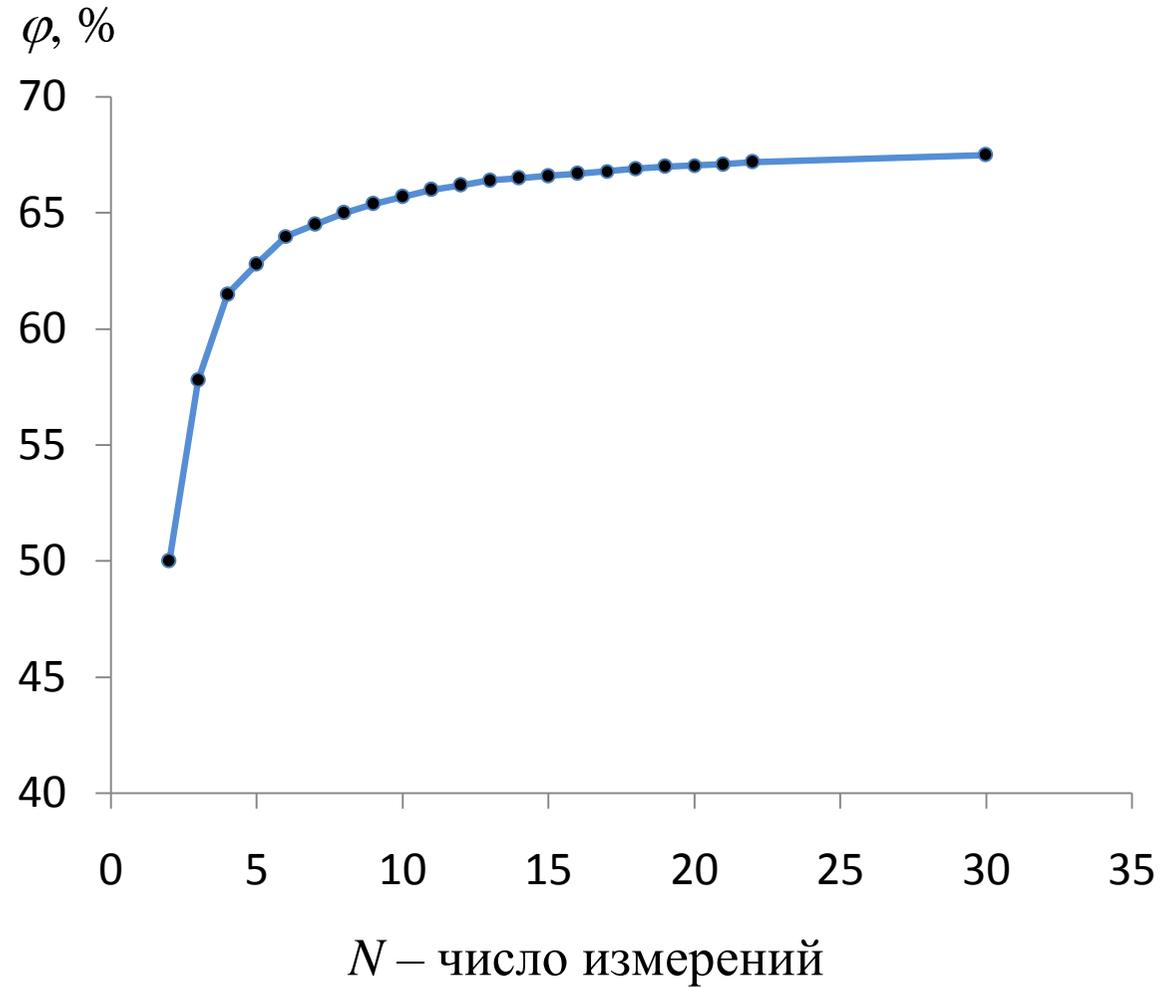
Опорное значение – \bar{x} .

Пример

x_n					\bar{x}	$S_r(\overset{\circ}{\Delta})$	$S_r(\overset{\circ}{\delta}), \%$
12,10	12,48	11,26	11,65	12,73	12,04	0,60	5,0



**Доля измерений, имеющих отклонение от среднего значения
не более показателя прецизионности
(выборочного стандартного отклонения)**

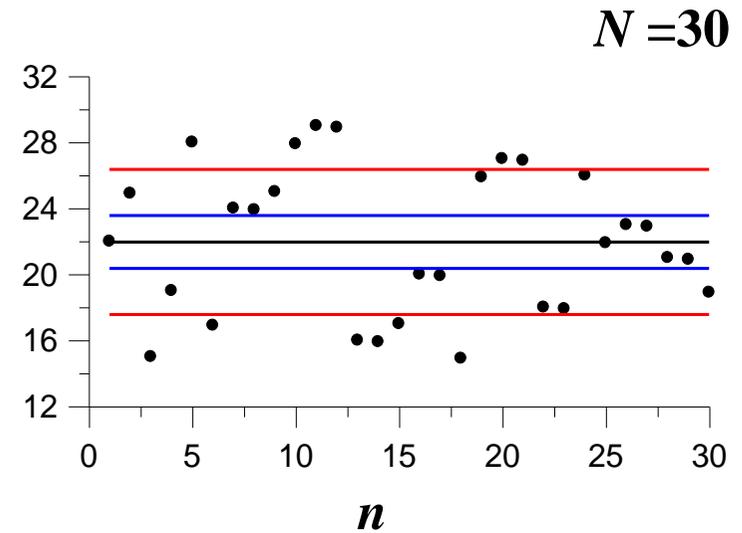
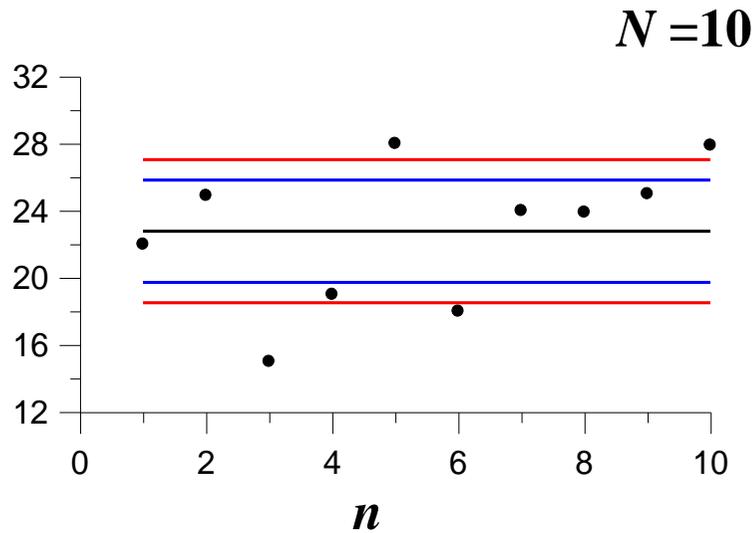
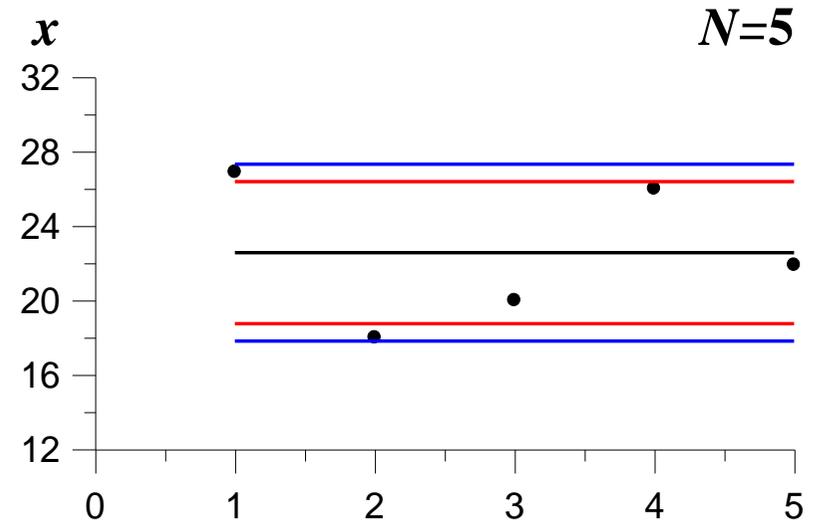
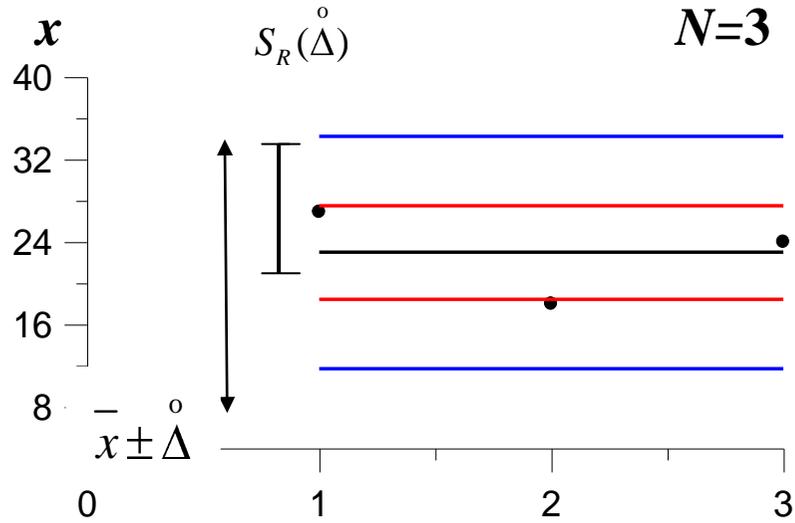


Отношение случайной составляющей погрешности среднего N измерений – $\overset{\circ}{\Delta}(\bar{x})$
и выборочного стандартного отклонения – $S(x)$

$$\frac{\overset{\circ}{\Delta}(\bar{x})}{S(x)} = \frac{t}{\sqrt{N}}$$

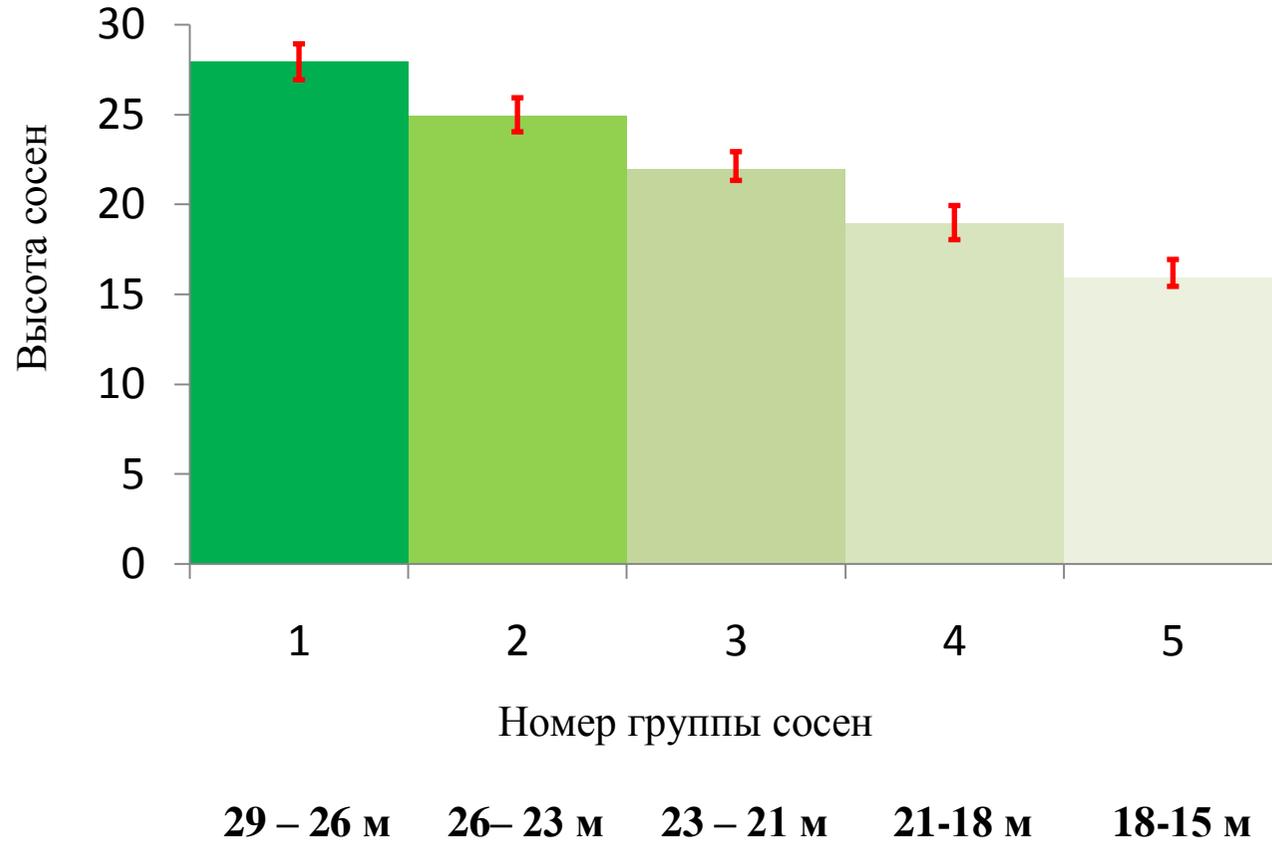
N	t	\sqrt{N}	$\frac{\overset{\circ}{\Delta}(\bar{x})}{S(x)}$
3	4,30	1,73	2,5
4	3,18	2,00	1,6
5	2,78	2,24	1,2
6	2,57	2,45	1,0
7	2,45	2,65	0,9
8	2,37	2,83	0,8
9	2,31	3,00	0,8
10	2,26	3,16	0,7
20	2,09	4,47	0,5
30	2,04	5,48	0,4

Границы **случайной составляющей погрешности** – синие ($P = 0,95$)
и измерения, отклонение которых от среднего значения
не превышает или равно **показателю прецизионности** (внутри красных границ)



Высота и прецизионность высоты 30 сосен в группах

$$\bar{h} = 22 \text{ м}, S(h) = 4 \text{ м}$$



ПРАВИЛЬНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

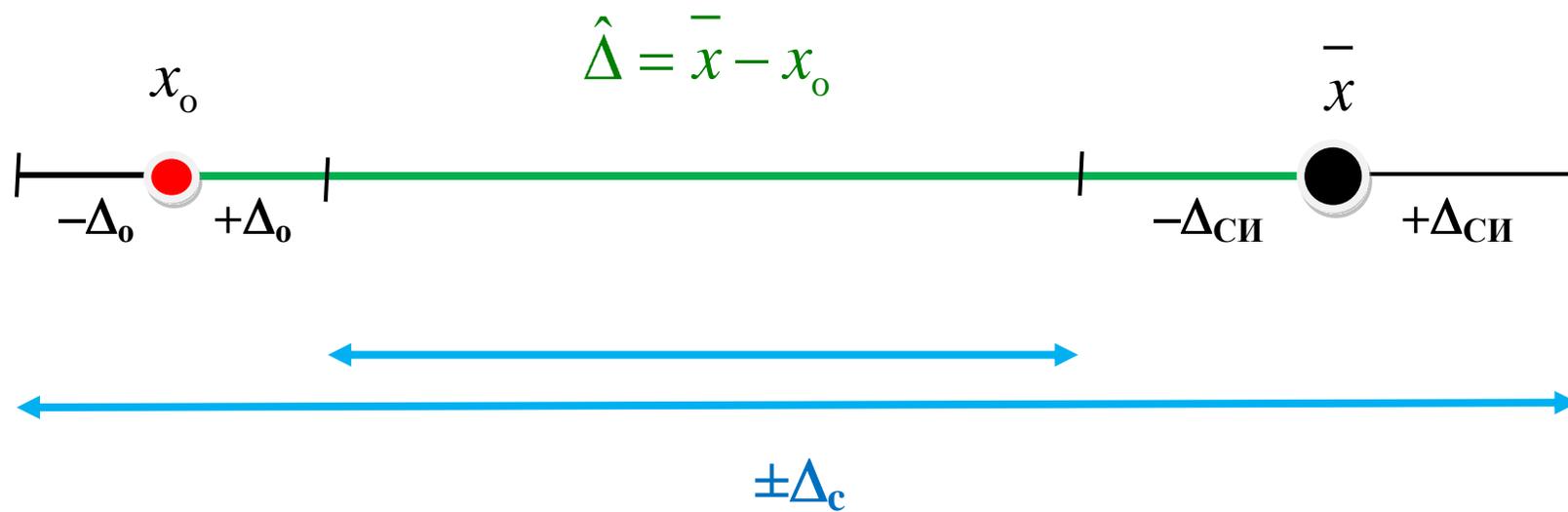
Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании серии измерений, к принятому опорному.

Показателем правильности является значение систематической составляющей погрешности.

Оценить правильность результата измерений можно только с использованием **стандартных образцов**, для которых установлено значение измеряемой величины (опорное значение) или методом добавок.

РМГ 29 Составляющими систематической погрешности измерений являются: разность между средним значением нескольких измерений и опорным, неисключенная систематическая погрешность – погрешность средств измерений, погрешность градуировки применяемого средства измерений и др.





Систематическая погрешность

$$\pm \Delta_c = \sqrt{\Delta_{\text{CO}}^2 + \hat{\Delta}^2 + \Delta_{\text{СИ}}^2 + \Delta_{\text{ГФ}}^2 + \dots} \quad (3)$$

Δ_{CO} – погрешность аттестованного значения характеристики стандартного образца, использованного для контроля правильности измерений;

$\hat{\Delta}$ – математическое ожидание систематической погрешности;

$\Delta_{\text{СИ}}$ – погрешности средств измерений;

$\Delta_{\text{ГФ}}$ – погрешности градуировки средства измерения аналитического сигнала.

Математическое ожидание систематической погрешности

Оценку данной составляющей систематической погрешности можно провести только с использованием *стандартных образцов*.

Математическое ожидание систематической погрешности (θ или $\hat{\Delta}$) – разность между результатом измерений (\bar{x}) и опорным значением (x_0):

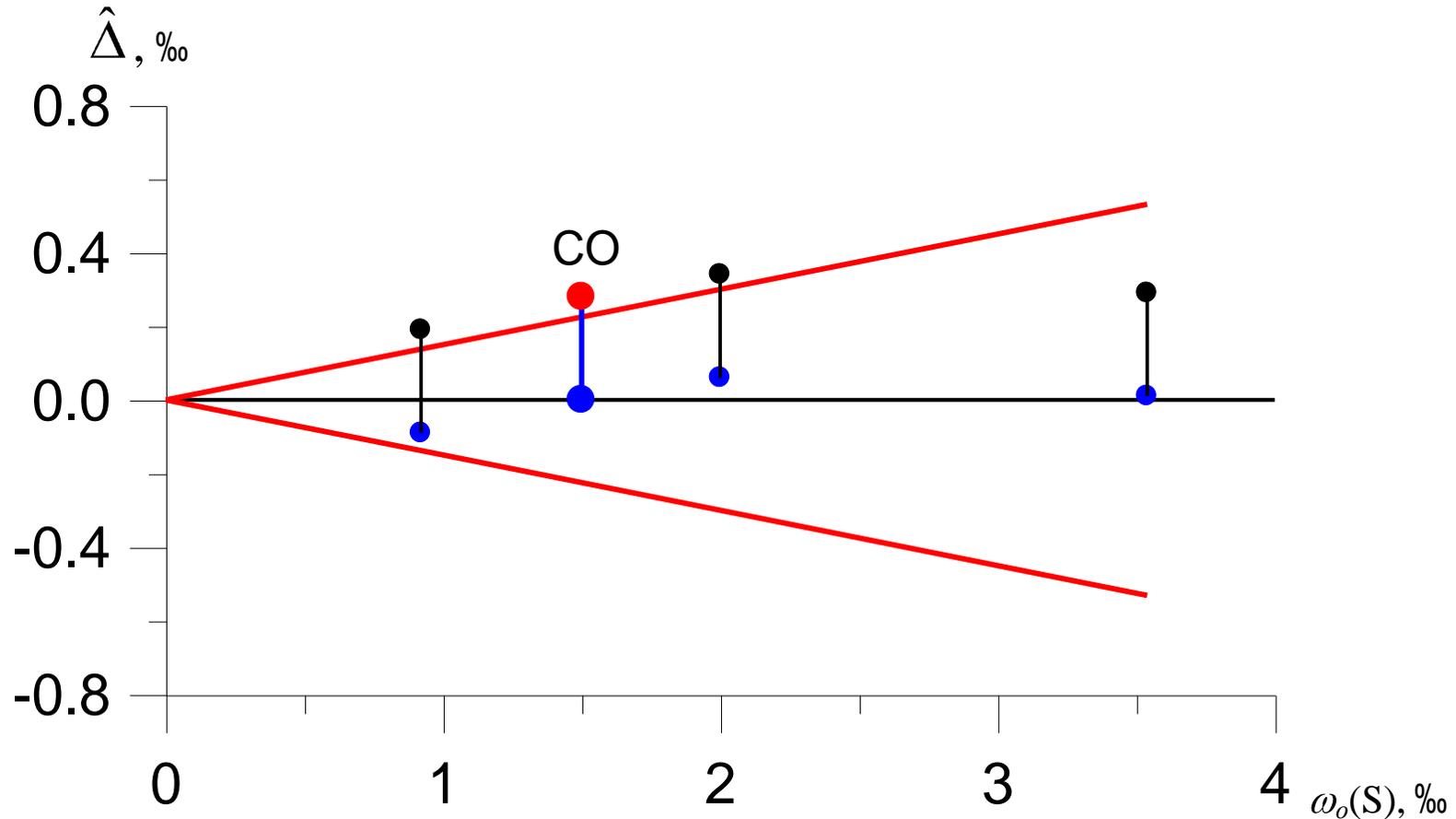
$$\hat{\Delta} = \bar{x} - x_0. \quad (4)$$

Если математическое ожидание систематической погрешности постоянное для всего диапазона значений измеряемой величины, или мультипликативное, то в результат измерений вносят соответствующую поправку.

Знак поправки *противоположен знаку погрешности*.

Пример 1 14th Needle/Leaf Interlaboratory Comparison Test 2011/2012

Компонент: S. Допустимая погрешность: $\pm\delta = 15\%$

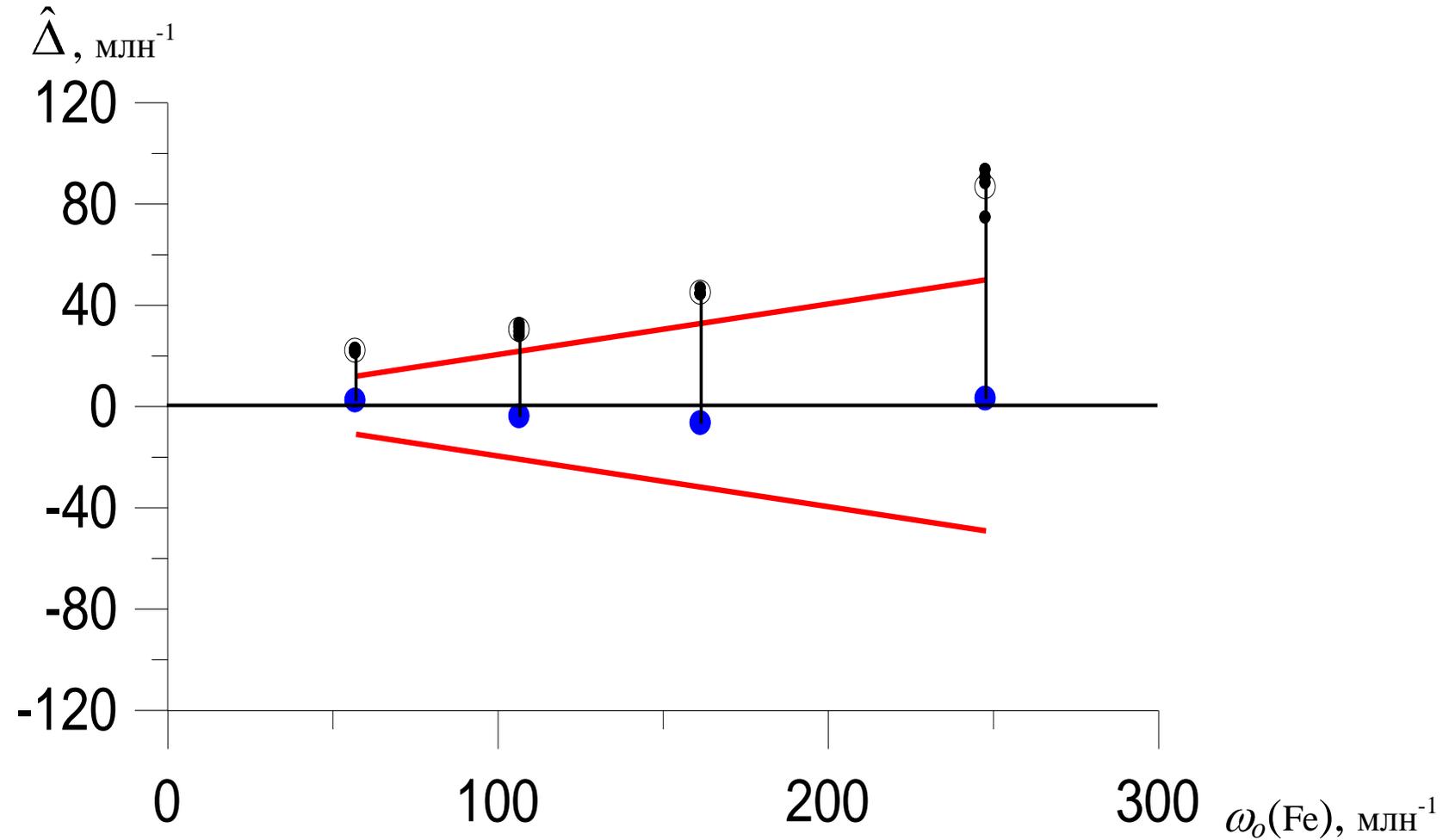


$\omega_0(S)$ – опорное значение массовой доли серы в контрольных образцах, ‰;

$\hat{\Delta}$ – правильность измерений, ‰: красные линии – допустимая;
черные точки – измеренная;

синие точки – введена аддитивная поправка $K = 0,28$.

Пример 2

Компонент: Fe Допустимая погрешность: $\pm\delta = 20\%$ 

$\omega_o(\text{Fe})$ – опорное значение массовой доли железа в контрольных образцах, млн^{-1} ;

$\hat{\Delta}$ – правильность измерений, млн^{-1} : красные линии – допустимая; черные точки – измеренная;
синие точки – введена мультипликативная поправка $K = 0,25\omega(\text{Fe})$.

Погрешность аттестованного значения показателя стандартного образца

<p>Стандартный образец состава раствора ионов кремния ГСОРМ-5 2298-89П</p>	<p>Массовая концентрация кремния (IV): $\rho_o(\text{Si}) = 1,00 \text{ мг/см}^3$. Относительная погрешность аттестованного значения ($P = 0,95$): $\delta = \pm 0,5 \%$.</p>
<p>Стандартный образец состава травосмеси ГСО 8922-2007</p>	<p>Массовая доля кремния (IV): $\omega_o(\text{Si}) = 0,55 \%$. Абсолютная погрешность аттестованного значения ($P = 0,95$): $\Delta = \pm 0,04 \%$ ($\delta = \pm 7 \%$).</p>
<p>Стандартный образец почвы, светлокаштановой Прикаспийской ГСО 5358-90</p>	<p>Массовая доля углерода $\omega_o(\text{C}) = 1,70 \%$ Абсолютная погрешность аттестованного значения ($P = 0,95$): $\Delta = \pm 0,22 \%$ ($\delta = \pm 13 \%$).</p>
<p>Стандартный образец состава листа березы ГСО 8923-2007</p>	<p>Массовая доля титана (IV): $\omega_o(\text{Ti}) = 0,0059 \%$. Абсолютная погрешность аттестованного значения ($P = 0,95$): $\Delta = \pm 0,0012 \%$ ($\delta = \pm 20 \%$).</p>

Инструментальная погрешность измерений (погрешность средств измерений)

Средство измерений	Характеристика погрешности
Аналитические весы XP 204 (METTLER TOLEDO)	<p style="text-align: center;">Воспроизводимость (среднеквадратичное отклонение)</p> <p style="text-align: center;">$S = 0,05$ мг</p> <p style="text-align: center;">Доверительный интервал погрешности ($P = 0,95$)</p> <p style="text-align: center;">$\Delta \approx \pm 0,10$ мг</p> <p style="text-align: center;">($\pm\Delta = zS = 1,96 \times 0,05 = 0,098$)</p>
Элементный анализатор EA 1110 (CHNS – O)	<p style="text-align: center;">$\delta = \pm 0,1$ %</p> <p style="text-align: center;">(интегрирование пиков)</p>
Фотоэлектроколориметр КФК-3	<p>Абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания 1,0 % ($P = 0,95$).</p> <p>Измеренные оптические плотности имеют погрешности:</p> <p>$A = 0,020$, $\pm\delta_A = 25$ %</p> <p>$A = 0,050$, $\pm\delta_A = 10$ %</p> <p>$A = 0,100$, $\pm\delta_A = 5$ %</p> <p>$A = 0,200$, $\pm\delta_A = 3$ %</p>

Уравнение связи оптической плотности раствора A с коэффициентом пропускания выражена уравнением:

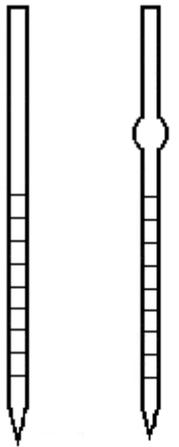
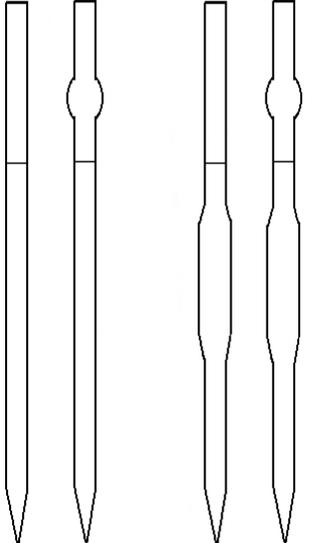
$$A = -\lg T = -0,4343 \ln T. \quad (5)$$

Погрешность измерения оптической плотности:

$$\Delta_A = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)^2} \Delta_T = 0,4343 \frac{1}{T} \Delta_T, \quad (6)$$

$$\delta_A = 0,4343 \frac{\Delta_T}{TA} = 0,4343 \frac{\Delta_T}{10^{-A} A}. \quad (7)$$

Мерные пипетки

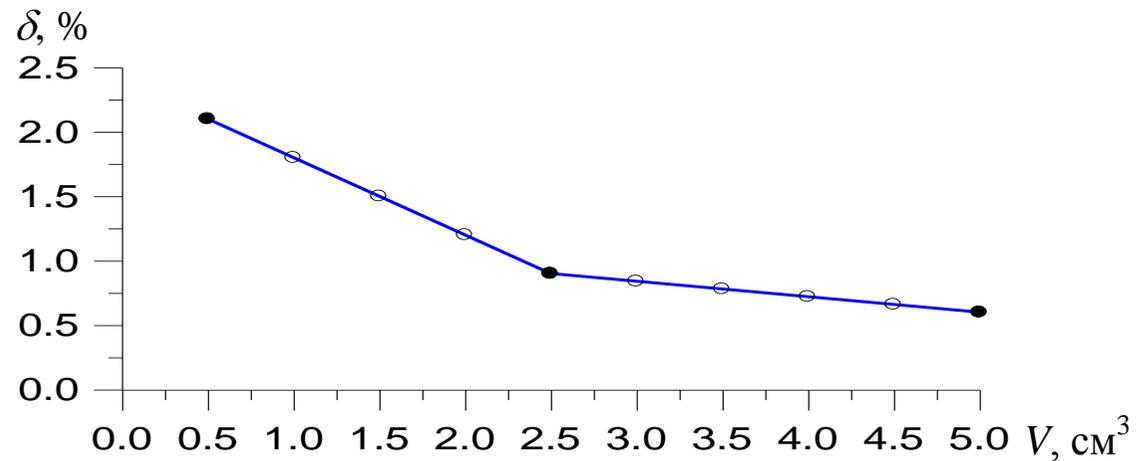
ГОСТ 29228 Пипетки градуированные			ГОСТ 29169 Пипетки с одной отметкой (пипетки Мора)		
	Номинальная вместимость, V , см ³	Пределы допускаемой погрешности объема, $\pm\Delta$, см ³		Номинальная вместимость, V , см ³	Пределы допускаемой погрешности объема, $\pm\Delta$, см ³
	1	0,010		0,5	0,010
	2	0,020		1	0,015
	5	0,05		2	0,020
	10	0,10		5	0,03
	25	0,20		10	0,04
				15	0,05
				25	0,06

Измеряемый объем	Пипетки градуированные			Пипетки с одной отметкой		
	Номинальная вместимость пипетки	Пределы абсолютной погрешности	Пределы относительной погрешности	Номинальная вместимость пипетки	Пределы абсолютной погрешности	Пределы относительной погрешности
V , см ³	V_n , см ³	$\pm\Delta$, см ³	$\pm\delta$, %	V_n , см ³	$\pm\Delta$, см ³	$\pm\delta$, %
2,000	2	0,020	1,0	2	0,020	1,0
2,00	10	0,10	5,0			
10,00	10	0,10	1,0	10	0,04	0,4

Дозаторы

Механические дозаторы mLINE Biohit (Финляндия)					
Диапазон объема дозирования	Дозируемый объем, $V, \text{ см}^3$	Правильность, $\pm \delta_c, \%$	Воспроизводимость $S(\delta), \%$	Точность $\pm \delta, \%$	Результат измерений $(V \pm \Delta), \text{ см}^3$
От 0,0005 до 0,010 см^3	0,010	1,0	0,6	1,6	$0,01000 \pm 0,00016$
	0,005	1,5	1,0	2,6	$0,00500 \pm 0,00013$
	0,001	2,5	1,5	4	$0,00100 \pm 0,00004$
	0,0005	5	4,0	10	$0,00050 \pm 0,00005$
От 0,5 до 5 см^3	5	0,5	0,15	0,6	$5,00 \pm 0,03$
	2,5	0,6	0,3	0,9	$2,500 \pm 0,022$
	0,5	1,5	0,6	2,1	$0,500 \pm 0,010$

$$\delta = z \sqrt{\frac{\delta_c^2}{3} + S(\delta)^2} \quad z = 1,96.$$



Электронные дозаторы eLINE Biohit (Финляндия)					
Диапазон объема дозирования	Дозируемый объем, $V, \text{ см}^3$	Правильность, $\pm \delta_c, \%$	Воспроизводимость $S(\delta), \%$	Точность $\pm \delta, \%$	Результат измерений $(V \pm \Delta), \text{ см}^3$
От 0,0002 до 0,010 см^3	0,010	0,9	0,4	1,3	$0,01000 \pm 0,00013$
	0,0002	12	10	24	$0,00020 \pm 0,00005$
От 0,5 до 5 см^3	5	0,5	0,15	0,6	$5,00 \pm 0,03$
	0,5	1,0	0,4	1,4	$0,500 \pm 0,007$



Мерные колбы, пробирки, цилиндры

Номинальная вместимость, $V, \text{см}^3$	Пределы допускаемой погрешности, $\pm\Delta, \text{см}^3$		
	Мерные колбы	Градуйрованные пробирки	Цилиндры
5	0,05		0,10
10	0,05		0,20
25	0,08	0,20	0,5
50	0,12		1,0
100	0,20		1,0
250	0,3		2,0

Пример Необходимо отмерить 25 см^3 раствора.

Средство измерения	Вместимость $V, \text{см}^3$	Допускаемая абсолютная погрешность, $\pm\Delta, \text{см}^3$	Допускаемая относительная погрешность, $\pm\delta, \%$	Результат измерений $(V \pm \Delta), \text{см}^3$
Мерная колба	25	0,08	0,3	$25,00 \pm 0,08$
Градуйрованная пробирка	25	0,20	0,8	$25,00 \pm 0,20$
Цилиндр	25	0,5	2	$25,0 \pm 0,5$
	100	1,0	4	$25,0 \pm 1,0$

Погрешность косвенных измерений

Допустим, что результат анализа Y является функцией нескольких переменных:

$$Y = \varphi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, \dots, x_N), \quad (8)$$

где x_n – независимые переменные, то есть случайные колебания одной из них не вызывают одновременно таких же или подобных колебаний другой.

Границы абсолютной погрешности $\pm\Delta_Y$ величины Y приближенно можно выразить через частные производные величин x_n и их погрешности $\pm\Delta_n$:

$$\pm\Delta_Y = \sqrt{\sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial Y}{\partial x_n} \right)^2 \Delta_n^2}. \quad (9)$$

Погрешности наиболее часто встречающихся функций

Функция	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность	
$Y_1 = x_1 - x_2$	$\Delta_{Y_1} = \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2};$	$\delta_{Y_1} = \frac{\Delta_{Y_1}}{(x_1 - x_2)};$	(10)
$Y_2 = x_1 + x_2$	$\Delta_{Y_2} = \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2};$	$\delta_{Y_2} = \frac{\Delta_{Y_2}}{(x_1 + x_2)};$	(11)
Функция	Относительная погрешность	Абсолютная погрешность	
$Y_3 = x_1 x_2$	$\delta_{Y_3} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_2}{x_2}\right)^2};$	$\Delta_{Y_3} = Y_3 \delta_{Y_3};$	(12)
$Y_4 = \frac{x_1}{x_2}$	$\delta_{Y_4} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_2}{x_2}\right)^2};$	$\Delta_{Y_4} = Y_4 \delta_{Y_4}.$	(13)

При нахождении относительной результирующей погрешности следует придерживаться следующих рекомендаций:

– если при расчете результата анализа измеренные значения величин складываются или вычитаются, нужно первоначально найти абсолютную результирующую погрешность и отнести ее к сумме (разности) этих значений. Следует отметить, что в этом случае результирующая относительная погрешность зависит только от суммы (разности) значений величин, а не от их отдельно взятых значений;

– если при расчете результата анализа проводят только умножение и деление измеренных значений величин, то при оценке результирующей погрешности удобнее суммировать квадраты относительных частных погрешностей.

Примеры

1 Аликвотную часть раствора отбирают по частям

а) Погрешность аликвотной части раствора 15 см^3 , отмеренной дозатором eLINE вместимостью 5 см^3 (3 раза) и градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 (3 раза).

б) Погрешность аликвотной части раствора 12 см^3 , отмеренной градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 ($10 \text{ см}^3 + 2 \text{ см}^3$) (**б1**) и двумя пипетками вместимостью 10 см^3 и 2 см^3 (**б2**).

Средство измерений	Вместимость $V_a, \text{ см}^3$	Пределы допускаемой погрешности объема		Результат измерений $(V \pm \Delta), \text{ см}^3$	Доверительный интервал погрешности $\pm \delta, \%$
		$\pm \Delta, \text{ см}^3$	$\pm \delta, \%$		
Дозатор	5	0,03	0,6	$15,00 \pm 0,05$	0,3
Пипетка градуированная	5	0,05	1,0	$15,00 \pm 0,05$	0,6
	10	0,10	1,0	(б1) $12,00 \pm 0,14$	1,2
	2	0,020	1,0	(б2) $12,00 \pm 0,10$	0,8

$$а) V = V_{a1} + V_{a2} + V_{a3}; \quad \Delta(V) = \sqrt{\Delta_a^2 + \Delta_a^2 + \Delta_a^2} = \sqrt{3\Delta_a^2} = \sqrt{3}\Delta_a; \quad \delta(V) = \frac{\sqrt{3}\Delta_a}{V_a + V_a + V_a}.$$

Дозатор: $\Delta(V) = 1,73 \times 0,03 = 0,052 \text{ см}^3$; $\delta = 0,346 \%$.

Пипетка: $\Delta(V) = 1,73 \times 0,05 = 0,087 \text{ см}^3$; $\delta = 0,58 \%$.

$$б) V = V_{a1} + V_{a2}; \quad \Delta(V) = \sqrt{\Delta_a^2 + \Delta_a^2} = \sqrt{2}\Delta_a; \quad \delta(V) = \frac{\sqrt{2}\Delta_a}{V_{a1} + V_{a2}}. \quad \Delta(V) = 1,41 \times 0,10 = 0,141 \text{ см}^3; \quad \delta = 1,18 \%$$

$$\Delta(V) = \sqrt{\Delta_{a1}^2 + \Delta_{a2}^2} = \sqrt{0,10^2 + 0,020^2} = 0,102 \approx 0,10; \quad \delta = 0,83 \%$$

2 Приготовление растворов по навеске вещества

Расчет массовой концентрации вещества в растворе – $\rho(X)$, г/дм³:

$$\rho(X) = \frac{m(X)}{V}, \quad (14)$$

где $m(X)$ – масса вещества, г;

V – вместимость мерной колбы, дм³.

Расчет абсолютной погрешности молярной концентрации вещества:

$$\delta = \sqrt{2 \left(\frac{\Delta_m}{m(X)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_\omega}{\omega(X)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V} \right)^2}, \quad (\text{в долях, а не \%}) \quad (15)$$

$$\Delta = \rho(X)\delta, \quad (16)$$

где Δ_m , Δ_V – абсолютные погрешности массы и вместимости мерной колбы соответственно.

Коэффициент 2 перед первым слагаемым появляется, если при отборе навески вещества сначала взвешивают тару, затем тару с веществом: $m(X) = m_{(X+T)} - m_{(T)}$.

Второе слагаемое в погрешности молярной концентрации вещества Δ_ω связано с чистотой используемых реактивов.

На этикетке, наклеенной на склянку с веществом, всегда указаны показатели качества вещества, которые можно также найти в каталоге “Химические реактивы и высокочистые химические вещества”.

Пример

Массовая доля основного вещества в продукте для доверительной вероятности $P = 0,95$

Вещество		Квалификация чистоты		
		<i>хч</i>	<i>чда</i>	<i>ч</i>
		Массовая доля основного вещества, $\omega(X)$, %		
Оксалат натрия	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\geq 99,9$	$\geq 99,7$	$\geq 99,5$
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	$\geq 99,0$	$\geq 98,5$	$\geq 97,5$
Нонагидрат сульфата железа (III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0$	$\geq 97,0$	$\geq 95,0$
Нитрат натрия	NaNO_3	$\geq 99,8$	$\geq 99,8$	$\geq 99,8$

Следовательно, например, для оксалата натрия относительная погрешность массовой доли основного вещества в навеске равна:

$$\delta_{\omega} = \frac{\Delta_{\omega}}{\omega} = \frac{(100,0 - 99,5)}{100,0} = \frac{0,5}{100,0} = 0,005 \quad \text{для квалификации чистоты продукта – ч;}$$

$$\delta_{\omega} = 0,003 \quad \text{– для чда;}$$

$$\delta_{\omega} = 0,001 \quad \text{– для хч.}$$

3 Приготовление растворов с использованием фиксаналов

В фиксанале количество эквивалентов вещества, как правило, равно $n(\frac{1}{z} X) = 0,1000$ моль,

границы относительной погрешности $\pm\delta = 1,0\%$ для $P = 0,95$.

Вещество из фиксанала переносят в мерную колбу вместимостью $V_{\kappa 1}$, см³ и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе (раствор 1).

Аликвотную часть (V_a , см³) полученного раствора переносят в мерную колбу 2 вместимостью $V_{\kappa 2}$, см³ и разбавляют ее дистиллированной водой до метки на колбе (раствор 2).

Расчет молярной концентрации эквивалента вещества X в растворе 2 – $c(\frac{1}{z} X)$, моль/дм³:

$$c(\frac{1}{z} X) = \frac{n(\frac{1}{z} X)V_a}{V_{\kappa 1} V_{\kappa 2}} . \quad (17)$$

Расчет границ абсолютной погрешности молярной концентрации эквивалента вещества – $\pm\Delta$, моль/дм³:

$$\pm\Delta = c(\frac{1}{z} X) \sqrt{\left(\frac{\Delta_n}{n(\frac{1}{z} X)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\kappa 1}}{V_{\kappa 1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_a}{V_a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\kappa 2}}{V_{\kappa 2}}\right)^2} , \quad (18)$$

где Δ_n , моль; $\Delta_{\kappa i}$, см³; Δ_a , см³ – абсолютные погрешности количества вещества эквивалента в фиксанале, вместимости колб и пипетки, которой отобрали аликвотную часть раствора 1, соответственно.

4 Разбавление растворов

Пример: анализ воды на содержание железа (III) разными методами (по разным методикам)

Метод	Диапазон измерений массовых концентраций железа (III)	Показатель точности ($P = 0,95$)	
	$\rho(\text{Fe}^{3+})$, мг/дм ³	$\pm\Delta_{\text{л}}$, мг/дм ³	$\pm\delta_{\text{л}}$, %
Фотометрический метод (ФМ)	От 0,020 до 0,050 включительно	0,008	
Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС-ИСП)	От 0,100 до 1,00 включительно		20

- 1) Результат анализа образца воды **ФМ**
 Результат анализа образца воды методом **АЭС-ИСП**

$$Y_1 \equiv \rho_1(\text{Fe}^{3+}) \approx 4 \text{ мг/дм}^3$$

$$Y_2 \equiv \rho_2(\text{Fe}^{3+}) \approx 4 \text{ мг/дм}^3$$
- 2) Для проведения измерений **ФМ** образец воды разбавили **в 100 раз**.
 Для проведения измерений **АЭС-ИСП** методом образец воды разбавили **в 10 раз**.
- 3) Результат анализа **разбавленного** образца воды (**ФМ**)
 Результат анализа **разбавленного** образца воды (**АЭС-ИСП**)

$$x_1 = 0,039 \text{ мг/дм}^3$$

$$x_2 = 0,37 \text{ мг/дм}^3$$
- 4) Погрешность результата анализа **разбавленного** образца воды (**ФМ**)
 Погрешность результата анализа **разбавленного** образца воды (**АЭС-ИСП**)

$$\Delta_{x1} = 0,008 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{x2} = 0,07 \text{ мг/дм}^3$$
- 5) Результат анализа:
фотометрическим методом
методом АЭС-ИСП

$$\rho_1(\text{Fe}^{3+}) \pm \Delta_1 = (3,9 \pm 0,8) \text{ мг/дм}^3$$

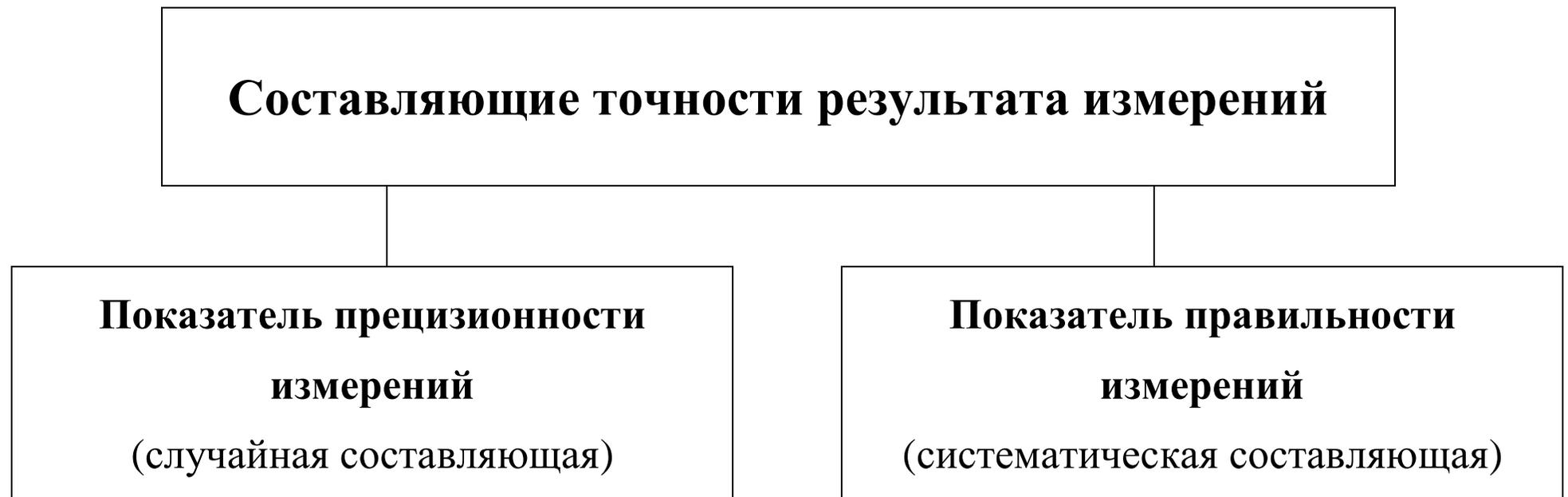
$$\rho_2(\text{Fe}^{3+}) \pm \Delta_2 = (3,7 \pm 0,7) \text{ мг/дм}^3$$

$$Y = ax$$

$$\Delta_Y = a\Delta_x \qquad \delta_Y = \frac{a\Delta_x}{ax} = \delta_x; \qquad (19)$$

ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТА ИЗМЕРЕНИЙ

Термин "точность" включает сочетание случайной составляющей и общей систематической погрешности.



1 Для аттестованных методик

Характеристики погрешности оценивают на основании многократных измерений показателей для стандартных и «рабочих» образцов.

Анализ образцов по аттестованной методике проводят однократно.

Точность:

для однократного измерения –

$$\pm\Delta = z \sqrt{S_R(\overset{o}{\Delta})^2 + \frac{\Delta_c^2}{3}}; \quad z = \frac{tS_R(\overset{o}{\Delta}) + \Delta_c}{S_R(\overset{o}{\Delta}) + \frac{\Delta_c}{\sqrt{3}}}; \quad t = 1,96. \quad (20)$$

Пример 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений содержания хлорид-ионов в растительных материалах

<p>Диапазон измерений массовой доли хлорид-ионов, $\omega(\text{Cl}^-)$, ‰</p>	<p>Показатель внутрилабораторной прецизионности (абсолютное значение стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rl}(\Delta)$, ‰</p>	<p>Показатель правильности (абсолютное значение систематической составляющей погрешности), $\pm \Delta_{Cl}$, ‰</p>	<p>Показатель точности* (границы абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm \Delta_l$, ‰</p>
От 0,20 до 1,50 включ.	0,084 $\omega(\text{Cl}^-)$ + 0,03	0,23 $\omega(\text{Cl}^-)$	0,28 $\omega(\text{Cl}^-)$ + 0,04
Св. 1,50 до 10,0 включ.		0,16 $\omega(\text{Cl}^-)$	0,23 $\omega(\text{Cl}^-)$ + 0,04

*Показатель точности рассчитан по результатам измерений, полученным в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Пример 2

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности методики измерений

<p align="center">Диапазон измерений массовой доли водорода, ω, %</p>	<p align="center">Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное значение стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rl}(\delta)$, %</p>	<p align="center">Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta_c$, %</p>	<p align="center">Показатель точности* (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta_l$, %</p>
<p align="center">От 2,00 до 15,0 включ.</p>	<p align="center">4,3</p>	<p align="center">3,5</p>	<p align="center">9,3</p>

*Показатель точности рассчитан по результатам измерений, полученным в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Пример 3

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей внутрилабораторной прецизионности и точности методики измерений

<p align="center">Диапазон измерений массовой доли кобальта (II) в почве, $\omega(\text{Co})$, млн⁻¹</p>	<p align="center">Показатель точности* (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta_d$, %</p>
<p align="center">От 0,50 до 1000 включ.</p>	<p align="center">40</p>

*Показатель точности рассчитан по результатам измерений, полученным в условиях внутрилабораторной прецизионности.

2 Для неаттестованных методик

Проведено N измерений в условиях повторяемости:

$$\pm\Delta = z\sqrt{\frac{S_r(\overset{o}{\Delta})^2}{N} + \frac{\Delta_c^2}{3}}; \quad z = t \text{ для } N \text{ и } P = 0,95. \quad (21)$$

Для аттестованных методик

$$\pm\Delta = z\sqrt{S_R(\overset{o}{\Delta})^2 + \frac{\Delta_c^2}{3}}; \quad z = \frac{tS_R(\overset{o}{\Delta}) + \Delta_c}{S_R(\overset{o}{\Delta}) + \frac{\Delta_c}{\sqrt{3}}}; \quad t = 1,96.$$

14th Needle/Leaf Interlaboratory Comparison Test 2011/2012

Компонент: Са (четыре лаборатории) Допустимая погрешность: $\delta = \pm 5 \%$

Опорное значение массовой доли: $\omega(\text{Са}) = 9,64 \text{ млн}^{-1}$

		Лаборатория 1	Лаборатория 2	Лаборатория 3	Лаборатория 4
Измерения в условиях повторяемости	$\omega_n, \text{ млн}^{-1}$	10,45	8,30	9,98	9,44
		10,43	8,60	9,92	9,63
		10,40	8,70	9,01	9,69
		10,40	8,70	9,16	10,05
Результат измерений	$\bar{\omega}, \text{ млн}^{-1}$	10,42	8,58	9,52	9,70
Показатель прецизионности (относительное значение)	$S_r(\delta), \%$	0,24	2,21	5,29	2,63
Показатель правильности (относительное значение)	$\hat{\delta}, \%$	8,09	-11,05	-1,27	0,65

