



Обозначение: E 1329 – 10

Стандартное практическое руководство по поверке и применению контрольных карт при спектрохимическом анализе

Standard Practice for Verification and Use of Control Charts in Spectrochemical Analysis

Перевод настоящего стандарта осуществлен ООО «Нормдокс» с официального разрешения Американского общества по материалам и их испытаниям (ASTM) 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA.

ASTM не утверждает и не подтверждает данный перевод, и только английская версия, опубликованная со знаком копирайта ASTM, может рассматриваться как оригинальная версия.

Воспроизведение данного перевода возможно только с разрешения ASTM.

Translation of this standard has been made by Normdocs OOO. under the official permission from the American Society for Testing and Materials (ASTM), 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA.

ASTM does not confirm or approve this translation, and only the English version as published and copyrighted by ASTM can be considered as the original version.

Reproduction of this translation is possible by authority of ASTM only.



Стандартное практическое руководство по поверке и применению контрольных карт при спектрохимическом анализе¹

Настоящий стандарт выпускается под неизменным обозначением D1329; номер, следующий непосредственно за обозначением, указывает на год исходного выпуска или, в случае измененной редакции, год последней редакции. Номер в скобках указывает год последнего повторного утверждения. Надстрочный индекс с буквой эpsilon (ϵ) указывает на наличие редакторских правок с момента выпуска последней редакции или повторного утверждения.

1. Область применения

1.1 Настоящее практическое руководство описывает процедуры подтверждения того, что спектрохимический анализ находится в рамках статистического контроля.

1.2 Представляются критерии определения необходимости корректирующих действий.

1.3 Контроль выполняется посредством поверочных образцов, используемых для проверки характеристик приборов. Рекомендуются, но не являются обязательными, сопровождать этот процесс вычерчиванием контрольных карт.

1.4 Описывается подготовка контрольных карт.

1.5 *Ограничения* – Описываемые процедуры не относятся к методам анализа, требующим калибровки каждый раз, когда выполняется серия анализов. Описываемый метод непосредственно касается атомно-эмиссионной спектрометрии, но имеет более широкое применение.

1.6 Настоящий метод не относится к процедурам аттестации, включающим мониторинг правильности калибровки.

2. Ссылочные документы

2.1 Стандарты ASTM:²

E 135 Терминология, относящаяся к аналитической химии металлов, руде и родственными материалам

E 158 Практическое руководство по фундаментальным расчетам для преобразования интенсивности в концентрацию при оптико-эмиссионном спектрохимическом анализе³

E 305 Практическое руководство по определению и контролю кривых при атомно-эмиссионном спектрохимическом анализе

E 456 Терминология, относящаяся к качеству и статистике

E 876 Практическое руководство по использованию статистики при оценке спектрометрических данных³.

2.2 Прочие документы ASTM:

MNL 7A Руководство по представлению данных и анализу на основе контрольных карт⁴

3. Терминология

3.1 Определения терминов – Определения терминов,

используемых в настоящем руководстве, приводятся в Терминологиях E 135 и E 456 и в Практическом руководстве E 876. См. также глоссарий терминов и условных обозначений в документе MNL 7A.

3.2 *Определения терминов, специфических для настоящего стандарта:*

3.2.1 *пределы контроля* – на контрольных картах – Верхний и нижний пределы статистики, которые, согласно ожиданиям, не будут превышены, обозначаются в настоящем стандарте как UCL и LCL, соответственно. Для статистики, которая применяет среднее от более одного отсчета показаний или измерения, верхний и нижний пределы находятся на равном расстоянии от центральной линии (CL), представляющей собой ожидаемое среднее значение. Для статистики стандартного (среднего квадратичного) отклонения или диапазона (размаха) верхний предел должен находиться дальше от центральной линии, если нижний предел равен нулю.

3.2.2 *нормализация* – Процедура корректировки показаний с целью приведения к единому базису. Особым случаем нормализации является стандартизация, при которой показания приборов считаются с целью подтверждения соответствия существующей калибровке. Нормализация позволяет собрать данные за различные периоды времени и сделать поправку на дрейф таким образом, который может не зависеть от стандартных программ стандартизации.

3.2.3 *разброс* – Разность между измеренным и допустимым значением.

3.2.3.1 *неслучайная причина* – Разброс, который может быть идентифицирован и откорректирован. Он может быть результатом состояния контрольно-измерительного прибора или метода эксплуатации. Например, на интенсивность сигнала может повлиять ненадлежащий профиль (конфигурация) спектрометра.

3.2.3.2 *случайная или общая причина* – Случайный разброс, который постоянно влияет на систему, обуславливая неточность предсказуемым образом. При использовании контрольных карт делается предположение о том, что случайные причины разброса имеют нормальное распределение.

4. Значение и применение

4.1 Стабильность анализов зависит от понимания значительного изменения характеристик контрольно-измерительных приборов, вызванного, например, дрейфом или изменениями аналитической точности, или обоими факторами, и от принятия корректирующих мер. Обычным корректирующим действием применительно к дрейфу является приведение в соответствие стандартам (стандартизация), Стандартизация, однако, если в ней нет действительной потребности, может только расширить разброс

¹ Настоящее практическое руководство находится в ведении Комитета ASTM E01, Аналитическая химия металлов, руд и сопутствующих материалов, а непосредственную ответственность за него несет Подкомитет E01.22 по Лабораторному качеству.

Настоящее издание было утверждено 1 октября 2010 г. Опубликовано в декабре 2010 г. Первоначально утверждено в 1990 г. Предпоследнее издание утверждено в 2003 г. под обозначением E1329-00 (2003). DOI: 10.1520/E1329-10.

² Для ознакомления с упомянутыми стандартами ASTM посетите веб-сайт ASTM, www.astm.org, или свяжитесь со Службой заказчиков ASTM по адресу service@astm.org. Для получения информации по *Ежегодному сборнику стандартов ASTM* обратитесь к сводной странице по стандартам на веб-сайте ASTM.

³ Отозван. Последнее утвержденное издание данного исторического стандарта указано на сайте www.astm.org.

⁴ *Серии руководств ASTM*, ASTM, 7-е издание, 2002

последующих анализов. Одной из задач настоящего метода является создание руководств, которые позволят избежать «ненужной стандартизации».

4.2 Для контроля производственных процессов необходима уверенность в том, что изготавливается материал, соответствующий требованиям, и что анализ материала является достоверным. Для подтверждения того, что материал отвечает требованиям спецификации, заказчик может потребовать составления контрольных карт, которые позволят оценить, обеспечивался ли надлежащий аналитический контроль.

4.3 В идеальном случае разброс аналитических результатов может быть отнесен на случайные причины. Концепция интервала или пределов доверительности на контрольной карте основывается на том, чего можно ожидать, если приняты все нормальные меры предосторожности. Если очевидно, что результаты выходят за пределы контроля, аналитик должен рассмотреть и откорректировать то, что может являться возможной неслучайной причиной. Однако, как показывает имеющийся опыт, нет ничего необычного в том, что показания имеют дрейф во времени, вследствие разрушения оптики, изменений характеристики детектора или изменений условий возбуждения, например, если образуются отложения на интегрирующем электроде (корректируемая неслучайная причина), или эффекты большего диапазона по мере износа рентгеновской трубки.

5. Проблемы применения контроля

5.1 Сложность осуществления поверочного контроля или применения контрольных карт при спектрохимическом анализе заключается в том, что выполняемые измерения не являются абсолютными. Результаты зависят от сравнения одного измерения с другим: относительной интенсивности аналитической линии с относительной интенсивностью линии внутреннего эталона в атомно-эмиссионной спектрометрии; взаимозависимости отсчетов в рентгеновской спектрометрии при некоторых заданных условиях обеспечения фиксированной интенсивности от источника излучения и сохранении соответствующей характеристики детектора с анализатором высоты импульса или без анализатора, с внешним монитором и без него; и относительной характеристики при интегрировании в фиксированное время s , очевидно, постоянными источниками излучения. Помимо этого трудности представляет фоновый сигнал, имеющий место при всех методах.

5.2 Важно осознавать, что существуют несколько источников случайного разброса, включая отклонения, связанные с методом измерения, а также неоднородностью образцов. Устройством, используемым для исследования аналитической характеристики, является сама аналитическая система. В этом состоит отличие от нормального статистического технологического контроля, когда используется независимое и обычно более точное измерительное устройство для проверки изменчивости процесса.

6. Поверочные образцы

6.1 Рекомендуется, чтобы показания всех потенциальных поверочных, а также всех стандартных образцов определялись их измерением наряду с калибрантами.

6.1.1 В идеальном случае «прогон» полного комплекта потенциальных стандартных и поверочных образцов должен быть произведен до и после серий калибрнтов для обеспечения нормализации всех калибровочных данных к единому базису. Для обеспечения лучшей нормализации данных показания должны записываться по всем анализируемым элементам, по каждому стандартному и поверочному образцу, даже если неизвестны значения ожидаемой концентрации. Если нет заметного изменения в предшествующих и последующих измерениях средние

значения от серии предшествующих и последующих показаний используются для нормализации.

Примечание 1 — Если очевидно, что имеется дрейф между показаниями стандартных образцов, полученными до и после «прогона» серии калибрнтов, может потребоваться изучение проблемы приборов и их корректировка или улучшение условий эксплуатации. Достоверные калибровочные данные могут быть получены, только если прибор показывает стабильность эксплуатации. В Практическом руководстве E 876 описываются методы проверки дрейфа.

6.1.1.1 Если не используется стандартная программа подбора кривой, требующая «стандартизации» до «прогона» серии эталонных материалов, рекомендуется, чтобы нормализация не делалась до тех пор, пока все калибровочные данные не будут записаны. Строго говоря, стандартизация, как определено в Терминологии E 135, может быть выполнена только после обеспечения калибровки. Если нормализация по определенной, предписанной серии показаний выполнена, как если бы стандартизация проводилась при каждом «прогоне» серии эталонных материалов, результирующая запись показаний может быть обработана так, как если бы стандартизации не было выполнено.

6.1.2 Выберите одну серию средних значений показаний «до и после» п. 6.1.1 в качестве нормы. Общее среднее значение серий может быть использовано, если оно представляется достоверным средним значением по всем сериям. Исключите любые показания по элементу в эталонном материале, которые не показывают адекватной повторяемости со значением, полученным по данному элементу в других материалах. Для показаний более высокого уровня сравнение должно быть проведено по измеренным значениям относительной повторяемости.

6.1.2.1 При идеальной нормализации показаний определите адекватность регрессии серии полученных показаний, x , к ожидаемым показаниям, y . Это линейная регрессия, которая также подтверждается Практическим руководством E 305, обычно рассчитывается посредством электронных калькуляторов или компьютеров по следующим уравнениям, с целью определения наклона m и постоянной k , которые могут использоваться для корректировки полученных показаний согласно установленной норме:

$$m = \frac{n\sum xy - \sum x(\sum y)}{n\sum(x^2) - (\sum x)^2} \quad (1)$$

и

$$k = (\sum y - m\sum x)/n \quad (2)$$

где суммирующие функции x и y равны следующим значениям: x измеренные средние показания элемента в калибровочной серии;

y ожидаемые нормальные показания по данному элементу;

n число пар показаний x и y .

6.1.2.2 Введите соответствующую поправку m и k в средние значения по поверочным и стандартным образцам, а также по калибрнтам в каждой калибровочной серии следующим образом:

$$R_N = mR_O + k \quad (3)$$

где:

R_N нормализованное показание, и

R_O измеренное среднее показание.

Общие средние значения нормализованных показаний по стандартным и поверочным образцам становятся значениями, используемыми для стандартизации.

6.1.3 Если аналитическая система может обеспечивать только «двухточечную» стандартизацию, и если единственно допустимой нормализацией является «квази-стандартизация», перед сбором калибровочных данных рекомендуется записать все показания, по всем элементам, во всех эталонных материалах для получения полной записи по всем характеристикам, ожидаемым для всех эталонных материалов (см. п. 8.6). Исходные наборы «нормальных» показаний

являются обоснованными точками отсчета. Ни предпочтительный метод применения адекватной регрессии, ни рекомендации ожидания, пока не будут зарегистрированы все данные перед тем, как будут предписаны нормальные значения, не являются безупречными. Модификация этих значений всегда должна рассматриваться как опцион по мере увеличения опыта. Однако, можно предположить, что предпочтительные методы приведут к получению идеальных нормальных значений быстрее.

6.1.3.1 Если работающая система основывается на двухточечной стандартизации, уравнение 3 может быть также использовано для нормализации и стандартизации показаний. Но получение наклона и коррекции постоянной будет выражаться следующим образом:

$$m = (H_R - L_R)/(H_O - L_O) \quad (4)$$

и

$$k = H_R - m(H_O) \quad (5)$$

где:

H_R эталонное или нормальное показание стандартного образца высокого уровня;

L_R эталонное или нормальное показание стандартного образца низкого уровня;

H_O измеренное показание стандартного образца высокого уровня;

L_O измеренное показание стандартного образца низкого уровня.

6.1.4 Если данные впоследствии преобразуются в наклон и точку пересечения с целью обеспечения «другого» масштабирования для калибровки, то же преобразование должно применяться к показаниям стандартных и поверочных образцов.

6.2 Если поверочный образец (или новый стандартный) определяется после того, как калибровка обеспечена, ожидаемое показание может быть определено следующим образом:

6.2.1 Сразу после стандартизации выполните повторный «прогон» поверочного образца и запишите средние показания. Определите среднее как минимум десяти таких измерений, выполненных после новых циклов стандартизации, чтобы получить хорошую репрезентативность ожидаемого показания.

6.2.1.1 Коэффициенты нормализации определяются посредством обеспечения адекватности линейной регрессии нормальных показаний как функции измеренных значений, как указано в Практическом руководстве E305, при определении прямолинейного соотношения по методу наименьших квадратов. «Нормальный» набор показаний может либо являться общими средними, либо быть набором показаний, который представляется средним по всем сериям. «Наклон» этой регрессии становится коэффициентом пропорциональности m и «пересекает» постоянную k .

6.2.2 Если поверочный образец должен быть определен за более короткое время, чем указано в требованиях п. 6.2.1, может быть обеспечен «прогон» серии стандартных образцов и выбранных калибрантов с поверочными образцами. Затем данные могут быть проанализированы, как описано в п. 6.2.2.1, причем ожидаемые показания стандартных образцов и калибрантов используются как нормальные показания. Это должно быть повторено как минимум еще два раза. Усредните откорректированные показания поверочного образца для получения достоверной оценки ожидаемого показания.

6.2.2.1 Оценка среднего квадратичного (стандартного) отклонения поверочного образца может быть улучшена посредством объединения с показаниями, которые являются идентичными, или среднее квадратичное отклонение может быть определено посредством общей диаграммы отклонений с указанием интенсивности.

6.3 Окончательные заключения о характеристиках поверочного образца должны быть сделаны в единицах величин концентрации. Стандартные отклонения в единицах величин

интенсивности/относительной интенсивности могут быть преобразованы в эквивалентное стандартное отклонение в единицах концентрации посредством умножения на наклон уравнения калибровки в точке показания поверочного образца. Подробная информация приводится в Приложении A1.

6.3.1 Если преднамеренное изменение производится в наклоне кривой калибровки после сбора данных, например, как при преобразовании согласно п. 6.1.4, эффективное стандартное отклонение показания будет предварительно измеренным стандартным отклонением, деленным на коэффициент, используемый для изменения наклона кривой. Таким образом, если стандартное отклонение было рассчитано как 0.6, когда наклон кривой (изменение концентрации, деленное на изменение показания) в определенной точке составлял 0.4, оно станет равным 0.3, если кривая будет в два раза более крутой, т.е., когда наклон в определенной точке был изменен на 0.8.

7. Использование доверительного интервала для контроля спектрохимического анализа

7.1 В Практическом руководстве E876 применяется t -таблица Стьюдента для определения диапазона показаний или концентрации относительно среднего значения, который будет включать истинное показание или концентрацию на определенном доверительном уровне. Расчет включает стандартное отклонение измерения. Для обеспечения эффективности стандартное отклонение должно оцениваться при, как минимум, 16 df (степени свободы). Интервал, охватывающий среднее значение, будет составлять $\pm ts/\sqrt{n}$, где t – коэффициент из t -таблицы для определенного уровня вероятности, s – оценка стандартного отклонения, а n – число показаний при одном измерении. Если контроль метода зависит от измерения показания интенсивности, доверительный интервал может быть выражен в единицах показаний интенсивности. Если в методе применяется компьютер для индикации концентрации на дисплее, доверительный интервал должен быть выражен в единицах концентрации.

7.1.1 Если доверительный интервал используется для подтверждения наличия дрейфа, целесообразно применять доверительный уровень 95% для оценки в тех случаях, когда контроль может подвергнуться риску.

7.1.2 Допускается использовать 2.0 в качестве аппроксимации коэффициента t при доверительности 95%. Если обнаружено, что поверочный образец превышает этот диапазон, часто называемый пределом «2-сигма», должна быть выполнена стандартизация. Это может быть половиной коррекцией, если поверочный образец показывает менее чем три раза стандартное отклонение, предел «3-сигма». В Практическом руководстве E305 описываются процедуры по половинным коррекциям. См. также 8.5.3.

7.1.3 Любой поверочный образец, который выходит за предел «3-сигма», потребует полной коррекции стандартизации, если нет неслучайной причины расхождения. При неслучайной причине вторая проверка может быть выполнена после корректировки проблемы, чтобы проверить необходимость стандартизации.

8. Использование контрольных карт для спектрохимического анализа

8.1 Так же как и доверительный интервал, контрольные карты имеют верхний и нижний пределы, основанные на повторяемости. Поскольку измерения выполняются при большем количестве испытаний поверочного образца, коррекции не требуется, если достигнут предел «2-сигма», как указано в п. 7.1.2. Однако другие индикаторы могут потребовать коррекции перед тем, как поверочный образец достигнет уровня «3-сигма». Прочие исследования включают мониторинг точности и диаграмму измерений.

8.2 Для контроля спектрохимического анализа используйте одну карту для вычерчивания данных по средним показаниям или измерениям, выполненным на поверочном образце, а другую карту – для мониторинга точности измерения. Последнее может быть либо оценкой стандартного отклонения, либо расчетом диапазона какой-либо серии измерений.

Примечание 2 – Контроль процесса часто может быть удовлетворительно реализован с единичными пробами и измерениями, при мониторинге диапазона посредством сравнения текущего измерения с предшествующим. Однако для спектрохимического анализа, в общем случае, более предпочтительным является выполнение минимум двух параллельных измерений. Если применяется повторение одинаковых измерений (репликация), оно должно обеспечиваться при полном соответствии всех измерений, чтобы избежать изменения масштаба мониторинга точности. (В документе MNL 7A описываются способы обращения со случаями, когда применяется неравномерный отбор проб).

8.2.1 Адекватным считается контроль, при котором известны результаты, ожидаемые по поверочному образцу. Это соответствует категории *Контроля относительно заданного стандарта*, который описывается в разделах 18 -21 документа MNL 7A.

8.3 Могут быть обеспечены два типа контроля:

8.3.1 *Регистрация характеристики поверочного образца при рутинной эксплуатации, которая позволяет подтвердить, что метод находится в рамках статистического контроля* – Это позволяет поддерживать прибор в эффективном состоянии и обеспечивать анализ с максимально низким, практически возможным разбросом.

8.3.2 *Регистрация характеристики поверочного образца, которая позволяет подтвердить, что дрейф надлежащим образом контролируется стандартизацией* – Если есть необходимость частой, рутинной стандартизации, контрольные карты могут использоваться для мониторинга эффективности стандартизации посредством регистрации характеристики поверочного образца после стандартизации. Если показания поверочного образца выходят за пределы согласно настоящим условиям, коррекция может потребовать уточнения (повторного определения) относительных сигналов стандартных, поверочных образцов и калибранта.

8.4 *Подготовка контрольных карт* – На рис. 1 представлено типовое изображение контрольной карты, на которой диапазон R применяется для мониторинга повторяемости. Подготовьте аналогичный график с соответствующими шкалами для значений \bar{X} и значений R или s.

8.4.1 *Измерения среднего значения:*

8.4.1.1 Вычертите горизонтальную линию для ожидаемого среднего значения измерения поверочного образца X_0 и отметьте его как CL, среднюю линию.

8.4.1.2 Рассчитайте верхний и нижний пределы контроля, пределы «3-сигма», используя следующие два уравнения:

$$UCL_X = X_0 + A s_0 \quad (6)$$

$$LCL_X = X_0 - A s_0 \quad (7)$$

где:

A $3/\sqrt{n}$ – коэффициент, приведенный в таблице 1 для n измерений, и

s_0 установленное стандартное отклонение измерения. См. п. 9.1.1.

Вычертите горизонтальные линии для этих пределов и отметьте их как UCL и LCL.

8.4.2 *Точность* – Точность (или неточность) может контролироваться определением либо стандартного отклонения измерения или диапазона, либо разностью между самым большим и самым малым значением измерения. При нормальном повторении одинаковых спектрометрических измерений, в общем случае, предпочтительно применение диапазона (размаха).

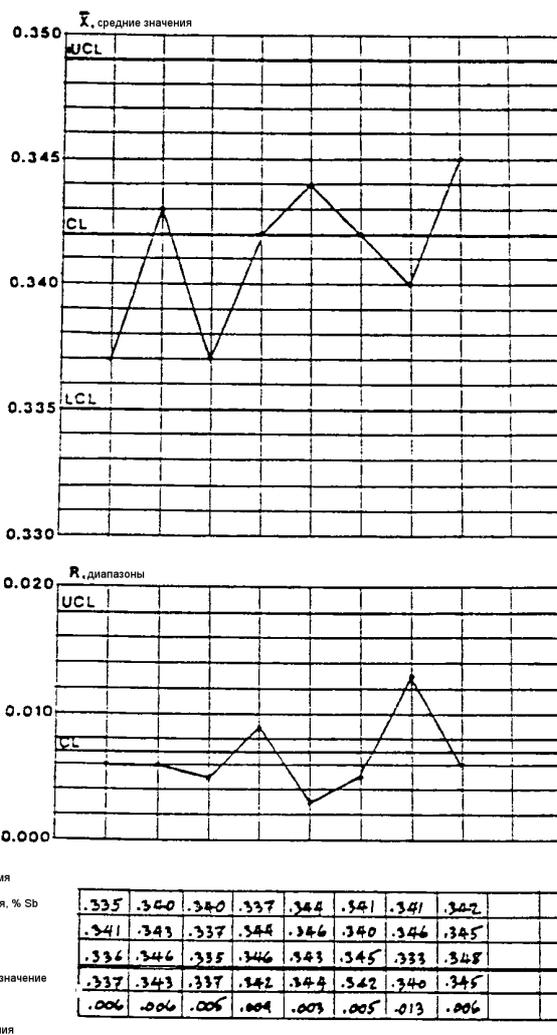


РИС. 1 Контрольная карта анализа сурьмы в припое

8.4.2.1 *Использование диапазона (размаха) (R)* – Рассчитайте центральную линию посредством следующего уравнения:

$$CL_R = d_2 s_0 \quad (8)$$

Рассчитайте также верхний и нижний пределы контроля, используя следующие два уравнения:

$$UCL_R = D_2 s_0 \quad (9)$$

$$LCL_R = D_1 s_0 \quad (10)$$

где d_2 , D_2 и D_1 являются коэффициентами из таблицы 1 для соответствующего числа измерений. (Для менее семи измерений нижний предел контроля равен нулю). Вычертите горизонтальные линии для этих пределов и отметьте их соответствующим образом.

8.4.2.2 *Использование стандартного (среднего квадратичного) отклонения (s)* – Рассчитайте центральную линию посредством следующего уравнения:

$$CL_s = c_4 s_0 \quad (11)$$

Рассчитайте также верхний и нижний пределы контроля, используя следующие два уравнения:

$$UCL_s = B_6 s_0 \quad (12)$$

$$LCL_s = B_5 s_0 \quad (13)$$

где c_4 , B_6 и B_5 являются коэффициентами из таблицы 1 для соответствующего числа измерений. (Для менее шести измерений нижний предел контроля равен нулю). Вычертите горизонтальные линии для этих пределов и отметьте их соответствующим образом.

ТАБЛИЦА 1 Коэффициенты расчета линий контрольной карты, по заданному стандарту ^A

Число измерений, <i>n</i>	Средние значения		Стандартные отклонения		Диапазоны		
	Контрол. пределы A^B	Центр. линия C_4	Контрол. пределы B_5	Контрол. пределы B_6	Центр. линия d_2	Контрол. пределы D_1	Контрол. пределы D_2
2	2.121	0.7979	0	2.606	1.128	0	3.686
3	1.732	0.8862	0	2.276	1.693	0	4.358
4	1.500	0.9213	0	2.088	2.059	0	4.698
5	1.342	0.9400	0	1.964	2.326	0	4.918
6	1.225	0.9515	0.029	1.874	2.534	0	5.078
7	1.134	0.9594	0.113	1.806	2.704	0.204	5.204
8	1.061	0.9650	0.179	1.751	2.847	0.388	5.306
9	1.000	0.9693	0.232	1.707	2.970	0.547	5.393
10	0.949	0.9727	0.276	1.669	3.078	0.687	5.469

^A Сокращенная таблица из ASTM STP 15D, стр. 93, таблица 3.

^B Коэффициент $A = 3/\sqrt{n}$.

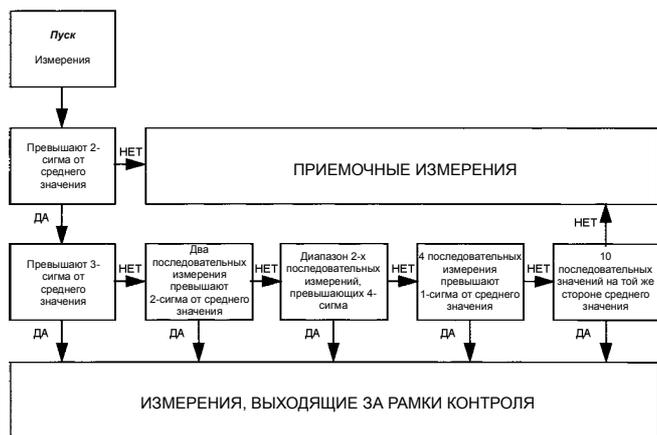


РИС. 2 Правила Уэстгарда

8.4.3 *Вычерчивание карты* – После получения данных по поверочному образцу, представьте запись стандартизованных показаний с расчетами среднего значения, диапазона или стандартного отклонения. Соблюдайте форму, представленную на рис. 1. Укажите дату и время, а также примечания по выполненным корректирующим мероприятиям и особым условиям, которые превалировали в заданные периоды времени.

8.4.3.1 Соедините последовательные точки на графике прямыми линиями. В нормальном случае надлежащий контроль имеет место при случайном «рассеянии» точек над и под центральными линиями, причем точки не должны превышать заданных пределов.

8.5 Корректирующие мероприятия:

8.5.1 Используйте блок-схему Правил Уэстгарда⁵ (см. рис. 2) для определения, когда измерения по заданному каналу выходят за рамки контроля и требуют стандартизации.

Примечание 3 – Корректирующих мероприятий не требуется, если измерения находятся в пределах «2-сигма» линии CL.

8.5.2 Варианты действий перед выполнением стандартизации:

8.5.2.1 Удостоверьтесь в надлежащем зазоре между пробой и электродом, в чистоте зоны возбуждения, проверьте давление аргона и корректность потока, отсутствие утечки аргона и правильность профиля спектрометра и повторите проверку.

8.5.2.2 Даже если профиль и не требует коррекции, проведите повторный анализ поверочного образца и средних показаний с предшествующим испытанием. Умножьте общее среднее значение на 1.4 и отметьте это значение как точку на графике. Проводите стандартизацию, только если новая точка на графике выходит за пределы линии UCL или LCL.

8.5.3 Выполните половинную стандартизацию, если это возможно, в случае, если четыре из пяти последовательных точек на графике отстоят более, чем на «1-сигма» от линии CL.

Примечание 4 – «Половинные» коррекции описываются в Практическом руководстве E 305. Это усовершенствование практично только для относительно стабильных аналитических систем.

8.5.4 *Общие наблюдения* – При нормальном распределении приблизительно две трети значений *X* должны находиться в средней трети зоны графика, между верхним и нижним контрольными пределами.

8.5.4.1 Если гораздо больше одной трети точек на точной номограмме находятся выше средней трети зоны графика, очевидно, имеет место аналогичная диспропорция анализа, которая свидетельствует о проблеме обработки или детектирования сигнала. Должна быть исследована причина неисправности.

8.5.4.2 Если точность остается нормальной, но анализ показывает менее двух третей этих точек в середине зоны графика, это может свидетельствовать о том, что спектрометр или источник возбуждения стали менее стабильными, или о том, что в процессе подготовки образца был утрачен контроль.

8.5.4.3 Если анализ показывает более двух третей точек в рамках средней трети зоны графика, а точная номограмма показывает либо это, либо, что ее точки «скопились» в направлении нижнего предела (который обычно равен нулю), должно быть проведено исследование с целью выяснения того, что обусловило «улучшение» анализа и повторного определения того, что должно быть проконтролировано. Если последнее улучшение может быть сохранено, оценка точности должна быть выполнена повторно, а пределы – пересчитаны. См. раздел 9.

8.6 *Преимущество многоточечных эталонов* – Если имеет место ситуация, при которой поверочный образец больше не обеспечивает большинства показаний в центральной части контрольной карты, и ничто не свидетельствует о неисправности прибора, вероятно, произошли изменения химического состава, по крайней мере, одного из эталонных материалов. Проблема может заключаться не в поверочном образце, поскольку конкретный стандартный образец, возможно, искажает стандартизацию. Это, в особенности, может относиться к двухточечной стандартизации. На основе ожидаемых показаний по стандартным и поверочным образцам может быть обеспечена многоточечная стандартизация согласно 6.1.2.1, в автономном режиме, независимо от работающей программы. Откорректируйте все показания посредством уравнения 3 и отметьте различия между откорректированными и ожидаемыми показаниями. Ненормально большое различие будет свидетельствовать об изменении химического состава, что может быть откорректировано перераспределением ожидаемого показания нетипичного (аберрантного) материала.

⁵ Гармонизированные руководства по внутреннему контролю качества в лабораториях аналитической химии. ISO/REMCO N271, выпуск ноября 1994.

8.6.1 Если многоточечная стандартизация выполняется рутинным образом, рекомендуется вести записи по всем откорректированным показаниям. Они могут периодически проверяться для обнаружения изменения эталонного материала.

8.7 *Дополнительный контроль* – Линии промежуточных пределов могут быть показаны на расстоянии, равном 0.7 (или $1/\sqrt{2}$) расстояния от центральной линии до пределов «3-сигма». Они представляют пределы, которые будут действительны, если репликация измерений дублируется. Это приближается к пределу «2-сигма», часто показываемому на контрольных картах. Линии «2-сигма» находятся на расстоянии, равном 0.67 ($2/3$) расстояния от центральной линии. Если среднее значение от двух последовательных проверок поверочного образца выходит за пределы одной из этих промежуточных линий, проведите стандартизацию, если нет неслучайной причины расхождения.

9. Определение среднего квадратичного (стандартного) отклонения

9.1 Все формулы расчета центральных линий и контрольных линий, а также доверительных интервалов требуют оценки стандартного отклонения измерений.

9.1.1 *Стандартные отклонения контрольных карт* – В общем случае, стандартное отклонение, s_o , требуемое для контрольных карт, должно быть стандартным отклонением, которое может ожидаться для серии значений, которая типична для мультиплетов при единичной стандартизации. Стандартизация никогда не бывает идеальной. Каждый раз, когда выполняется «прогон» стандартизации, можно ожидать, что поверочный образец будет, в действительности, давать показания, которые выше или ниже ожидаемых. Могут даже иметь место незначительные дрейфы в различные моменты времени прогона поверочного образца. Если рассмотреть общее число откорректированных показаний, которое поверочный образец показывает в течение определенного периода времени, можно отметить тенденцию завышенной оценки стандартного отклонения. Объединение (усреднение) стандартных отклонений мультиплетов, измеренных за какое-то определенное время (см. Практическое руководство E 876), дает идеальную линию s_o для применения в различных уравнениях определения контрольных линий. Это справедливо для вычерчивания графиков диапазона или стандартного отклонения. Это также относится к случаю, когда стандартизация проводится как многоточечная стандартизация, при которой поверочный образец показал только собственные отклонения.

9.1.1.1 Проблема возникает, если установка находится под контролем двухточечной стандартизации. По своему характеру двухточечная стандартизация обеспечивает показания по стандартным образцам высокого и низкого уровня, точно соответствующие ожидаемым показаниям. Поэтому фактические отклонения в этих показаниях стандартных образцов добавляются к отклонениям, вызванным поверочным образцом. Исследование показало, что построение графика показаний поверочного образца обеспечивает плохую контрольную карту при использовании идеального s_o согласно п. 9.1.1. При использовании двухточечной стандартизации требуются более широкие установки пределов. Более высокие значения s , получаемые при большой выборке индивидуальных показаний поверочного образца при различных видах стандартизации, обеспечивают вычерчивание реалистичных контрольных карт. См. Приложение X1.

9.1.1.2 Если в многоточечной стандартизации имеется

только стандартный образец высокого уровня, стандартный образец низкого уровня и поверочный образец, регрессия способствует более близкому соответствию стандартному образцу высокого уровня. Эта регрессия может быть модифицирована оценкой измерений посредством обратного показания. В этом случае уравнение наклона принимает следующий вид:

$$m = \frac{\Sigma(1/x)\Sigma y - n\Sigma(y/x)}{\Sigma(1/x)\Sigma x - n^2} \quad (14)$$

Для определения постоянной продолжает действовать уравнение 2.

9.2 *Стандартное отклонение показания (s_R)* – Как упомянуто в п. 6.3, приемлемая оценка стандартного отклонения показания (или относительной интенсивности) s_R может быть сделана на основе данных калибровки, в частности, если некоторое усреднение может быть обеспечено по индивидуальным оценкам стандартного отклонения или при определении общей «картины» того, как изменяется стандартное отклонение в зависимости от уровня показания. См. Примечание 5. Если доверительный интервал или контрольная карта задаются в единицах s_R , точность, определяемая при калибровке, может использоваться непосредственно для определения пределов, если число степеней свободы при расчете s_R составляет, как минимум, 16. Дополнительные измерения поверочного образца могут потребоваться для определения приемлемого s_R .

Примечание 5 – Не все материалы, применяемые для калибровок, стандартных или поверочных образцов, могут соответствовать измерениям точности, в частности, потому, что некоторые материалы имеют неоднородности. Любые материалы, которые постоянно демонстрируют повышенные отклонения, не должны включаться в усреднение стандартных отклонений или относительных стандартных отклонений. Материалы, которые показывают более низкую точность, в общем случае, не должны применяться в качестве поверочных или стандартных образцов.

9.3 *Стандартное отклонение концентрации (s_C)* – Если доверительный интервал или контрольная карта задаются в единицах концентрации, отклонение s_R поверочного образца может быть преобразовано в эквивалентное стандартное отклонение, выраженное в единицах концентрации s_C . Альтернативно, нормализованные показания, полученные при калибровке, могут применяться индивидуально в уравнениях калибровки для измерений отклонений в рассчитанной концентрации. Поверочный образец может быть прокален повторно, как неизвестная проба, после калибровки с целью определения s_C . Для этого необходимо, чтобы в расчетах концентрации имелось количество значащих цифр, достаточное для определения статистической изменчивости. В общем случае, число десятичных знаков, показываемых в окончательных концентрациях на дисплее компьютера посредством программного обеспечения, недостаточно для получения достоверной оценки стандартного отклонения. Однако можно модифицировать установки программного обеспечения, чтобы показать действительное стандартное отклонение, основанное на большем количестве десятичных знаков, которые соответствуют расчетам концентрации.

9.3.1 Коэффициент преобразования s_R в s_C является наклоном калибровочной кривой в точке показания. Наклон является первой производной калибровочного уравнения. Подробная информация по этим преобразованиям приводится в приложении.

10. Ключевые слова

10.1 доверительный интервал; контрольные карты; нормализация; стандартизация; поверка.

ПРИЛОЖЕНИЕ

(Обязательная информация)

A1. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СТАНДАРТНОГО ОТКЛОНЕНИЯ ПОКАЗАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ/ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ В СТАНДАРТНОЕ ОТКЛОНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

A1.1 Как указано в п. 9.3.1, коэффициент преобразования s_R в s_C зависит от наклона кривой калибровки и может быть рассчитан из первой производной уравнения калибровки.

A1.1.1 Самое простое преобразование – это линейное соотношение без межэлементных коррекций. В этом случае концентрация, C , составляет:

$$C = a_0 + a_1 x \quad (A1.1)$$

где x – показание.

Наклон или первая производная уравнения A1.1:

$$dC/dx = a_1 \quad (A1.2)$$

Тогда:

$$s_C = a_1 s_R \quad (A1.3)$$

A1.1.2 Для полинома высшего порядка без коррекции матрицы наклон зависит от показания.

Из уравнений:

$$C = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3, \quad (A1.4)$$

$$dC/dx = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 \quad (A1.5)$$

получаем:

$$s_C = (a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2) s_R \quad (A1.6)$$

A1.2 Если калибровка включает межэлементную коррекцию, первичный эффект наклона кривой и вторичный эффект межэлементной коррекции могут быть определены по отдельности посредством частных производных. Общий эффект может быть в этом случае определен путем получения среднего квадратичного значения от индивидуальных эффектов.

A1.2.1 Для дополнительной коррекции, таких как

$$C = a_0 + a_1(x + kZ) + a_2(x + kZ)^2 + a_3(x + kZ)^3 \quad (A1.7)$$

где:

k коэффициент коррекции показания интерферирующего элемента, и

Z концентрация интерферирующего элемента,

основной наклон калибровки составляет:

$$\partial C/\partial x = a_1 + 2a_2(x + kZ) + 3a_3(x + kZ)^2. \quad (A1.8)$$

Влияние на отклонение за счет неточности интерферирующего элемента:

$$\partial C/\partial Z = k[a_1 + 2a_2(x + kZ) + 3a_3(x + kZ)^2] \quad (A1.9)$$

В единицах концентрации это выражение может быть преобразовано в уравнение:

$$s_{C1} = [a_1 + 2a_2(x + kZ) + 3a_3(x + kZ)^2] s_R \quad (A1.10)$$

и

$$s_{C2} = k[a_1 + 2a_2(x + kZ) + 3a_3(x + kZ)^2] s_Z \quad (A1.11)$$

где: s_Z – это стандартное отклонение интерферирующего элемента в единицах концентрации. (Если применяется метод разведения внутреннего стандарта, «концентрация» фактически становится относительной концентрацией. См. A1.4).

Тогда общее влияние на s_C выражается как:

$$s_C = \sqrt{s_{C1}^2 + s_{C2}^2} \quad (A1.12)$$

A1.2.2 Для мультипликативного эффекта, выражаемого как:

$$C = (a_0 + a_1 x)/(1 + kZ), \quad (A1.13)$$

$$\partial C/\partial x = a_1/(1 + kZ) \quad (A1.14)$$

и

$$\partial C/\partial Z = -k(a_0 + a_1 x)/(1 + kZ)^2 = -kC/(1 + kZ) \quad (A1.15)$$

Тогда, так же как было выполнено для уравнения A1.10 и уравнения A1.11:

$$s_{C1} = [a_1/(1 + kZ)] s_R \quad (A1.16)$$

и

$$s_{C2} = [-kC/(1 + kZ)] s_Z \quad (A1.17)$$

Общий эффект рассчитывается с использованием уравнения A1.12.

A1.3 Коррекции могут иметь другие математические формы. Они могут обрабатываться аналогичным образом, при использовании частных производных. Если требуется более одной межэлементной коррекции, каждая коррекция будет производить свой собственный эффект, который может быть учтен посредством дополнительной частной производной. Число квадратичных позиций под знаком квадратного корня в заключительном уравнении, например, в уравнении A1.12, будет в этом случае превышать 2.

A1.4 *Разведение внутреннего стандарта* – В Практическом руководстве E 158 приводится описание применения графиков относительной концентрации для распространения анализа на системы, в которых концентрация внутреннего стандарта варьируется. Это позволяет выполнить расчет концентрации матричного элемента таким методом, который является более точным, чем просто определение концентрации на основе разности. После определения стандартных отклонений в единицах относительной концентрации по всем измеряемым элементам, требуется двойной учет отклонений для определения стандартного отклонения в единицах фактической концентрации. Полагая, что c представляет собой окончательную концентрацию в процентах:

$$c = 100C/(1 + S) \quad (A1.18)$$

где:

C относительная концентрация определенного элемента, и
 S сумма всех значений относительной концентрации, за исключением матричного элемента.

Можно сформулировать уравнение A1.18 следующим образом:

$$c = 100C/(1 + D + C) \quad (A1.19)$$

где: $D = S - C$.

Тогда:

$$\begin{aligned} \partial c/\partial C &= [100/(1 + D + C) - 100C]/(1 + D + C)^2 \quad (A1.20) \\ &= 100(1 + D)/(1 + D + C)^2 \\ &= 100(1 + S - C)/(1 + S)^2 \end{aligned}$$

Полагая, что dev_C представляет отклонение, обусловленное s_C , можно выразить отклонение относительной концентрации как:

$$dev_C = [100(1 + S - C)/(1 + S)^2]s_C \quad (A1.21)$$

Но существует также влияние на расхождения отклонения в единице D :

$$\partial c/\partial D = -100C/(1 + D + C)^2 = -100C/(1 + S)^2 \quad (A1.22)$$

Полагая, что dev_D представляет отклонение, обусловленное D :

$$dev_D = [-100C/(1 + S)^2](s_D) \quad (A1.23)$$

где:

$$s_D = \sqrt{s_S^2 - s_C^2}, \text{ и}$$

s_S^2 = общий разброс всех значений относительной концентрации, за исключением матричного элемента.

Стандартное отклонение элемента в единицах окончательной концентрации является среднеквадратическим значением dev_C и dev_D :

$$s_C = \sqrt{dev_C^2 + dev_D^2} \quad (A1.24)$$

A1.4.1 Стандартное отклонение матричного элемента определяется из среднеквадратического значения всех измеряемых компонентных элементов. В практической системе, в которой только один «другой» элемент имеет высокую концентрацию, стандартное отклонение матричного элемента будет сильно приближаться к стандартному отклонению этого «другого» элемента с высокой концентрацией. Если предположить, что s_m представляет собой стандартное отклонение матричного элемента:

$$s_m = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_n^2} \quad (A1.25)$$

где индексы относятся к индивидуальным элементам, общее число которых составляет n .

ПРИЛОЖЕНИЕ

(Необязательная информация)

X1. ЭФФЕКТ СТАНДАРТИЗАЦИИ

X1.1 Случайные числа компилировались для представления стандартных и поверочных образцов, применяемых при спектрометрическом анализе углерода в стали. Двести семьдесят случайных чисел были получены, чтобы представить три серии, которые позволили сделать тридцать анализов трех одинаковых образцов (трипликатов) по каждой серии. Специально была предусмотрена серия высокого уровня с целью обеспечения среднего показания 1.91642 и σ 0.016; серия низкого уровня, 0.1859 с σ 0.002; и для поверочного образца 0.5923 с σ 0.0037 (предполагалось, что показания были эквивалентны по концентрации).

X1.1.1 Были проведены испытания с целью определения, как общепринятая двухточечная стандартизация (см. п. 6.1.3.1) повлияет на вычерчивание контрольной карты поверочного образца, если для определения пределов будет использовано «идеальное» значение отклонения s_0 согласно п. 9.1.1. Результаты, представленные в таблице X1.1, показывают измеренное показание трех одинаковых образцов и их средних значений, наклон и коррекции постоянной при двухточечной стандартизации, а также результирующую стандартизацию этих показаний и их средние значения. Представлены также стандартные отклонения трех образцов и их средних значений, которые усреднялись для получения идеального отклонения s_0 , 0.00392. Колонка «погрешность» показывает отклонение среднего стандартизованного показания от ожидаемого значения 0.5923. Эти значения были поделены на одну треть общего диапазона от CL_x до UCL_x ; последнее значение определялось в уравнении 6 с целью определения, когда погрешность превышает $\pm 1 \sigma$, $\pm 2 \sigma$ или $\pm 3 \sigma$, верхний или нижний предел контрольной карты. Аналогичным образом колонка «диапазон» (размах) показывает измеренный диапазон между стандартизованными показаниями трех образцов и

аналогичную оценку по графикам на контрольной карте. Значения в колонках «>1s» суммировались, чтобы показать баланс между высокими и низкими отклонениями и подсчитывались, чтобы определить, какое количество отклонений превышало $\pm 1s$. Поверочный образец обеспечивал надлежащую проверку точности измерений с более чем двумя третями отклонений диапазона в пределах $\pm 1s$. Погрешности стандартизованных значений \bar{X} показали только половину значений, попадающую в пределы $\pm 1s$ и две точки, выходящие за пределы контрольной карты.

X1.1.2 Те же данные обрабатывались по трехточечной стандартизации (см. п. 6.1.2.1). Результаты представлены в таблице X1.2. В этом случае поверочный образец обеспечивал «хорошую» карту с более чем двумя третями погрешностей в пределах $\pm 1s$, и только с одной точкой, превышающей $2s$. Диаграмма по диапазонам была также хорошей.

X1.1.3 Аналогичная оценка может быть сделана при рассмотрении рис. X1.1, на котором графически представлены сравнения. В обоих случаях нет изменения пределов карты. Только один график представлен по диапазону, поскольку, в принципе, все графики идентичны для всех видов стандартизации.

X1.2 В таблице X1.1 представлена дополнительная информация. Второе определение пределов UCL_x и LCL_x производилось при более высоком стандартном отклонении 0.00468, рассчитанном на основе всех 90 стандартизованных показаний. С точки зрения этих пределов поверочный образец представлялся приемлемым, даже, несмотря на то, что одна точка, цикл 12, превысила верхний предел, но незначительно, со средним значением 0.6005 для предела 0.6004.

ТАБЛИЦА X1.1 Составление карт по двухточечной стандартизации

Цикл	Поверочный образец углерода, цикл с тремя одинаковыми образцами (трипликатами)										Стандарт. отклон.	Погрешность		Диапазон			
	Измеренные показания					Стандартизованные показания						Измерен.	> 1s	Измерен.	> 1s		
	A	B	C	Среднее	Наклон	Постоянная	A	B	C	Среднее							
1	0.5837	0.5908	0.5885	0.5877	0.99827	0.0007	0.5834	0.5905	0.5883	0.5874	0.0036	-0.0049	-2	0.0071			
2	0.5945	0.5849	0.5950	0.5915	0.99593	0.0002	0.5923	0.5828	0.5928	0.5893	0.0056	-0.0030	-1	0.0100			
3	0.5998	0.5923	0.5952	0.5958	0.99126	0.0033	0.5979	0.5904	0.5933	0.5939	0.0037	0.0016		0.0074			
4	0.5949	0.5989	0.5910	0.5949	0.99782	-0.0008	0.5928	0.5968	0.5889	0.5928	0.0039	0.0005		0.0079			
5	0.5898	0.5972	0.5867	0.5912	0.99899	0.0002	0.5894	0.5968	0.5863	0.5908	0.0054	-0.0015		0.0105	1		
6	0.5917	0.5938	0.5913	0.5923	0.99639	0.0001	0.5897	0.5917	0.5893	0.5902	0.0013	-0.0021		0.0024	-1		
7	0.5860	0.5897	0.5931	0.5896	0.99468	-0.0004	0.5825	0.5862	0.5896	0.5861	0.0036	-0.0062	-2	0.0071			
8	0.5932	0.5891	0.5963	0.5929	1.01083	-0.0022	0.5975	0.5933	0.6006	0.5971	0.0037	0.0048	2	0.0073			
9	0.5888	0.5886	0.5919	0.5898	0.99247	-0.0002	0.5842	0.5840	0.5873	0.5852	0.0018	-0.0071	-3	0.0033			
10	0.5925	0.5914	0.5904	0.5915	1.01484	-0.0033	0.5980	0.5969	0.5959	0.5969	0.0010	0.0046	2	0.0021	-1		
11	0.5951	0.5860	0.5858	0.5890	0.99614	0.0012	0.5940	0.5850	0.5847	0.5879	0.0053	-0.0044	-1	0.0093			
12	0.5965	0.5915	0.5976	0.5952	1.01048	-0.0009	0.6018	0.5968	0.6029	0.6005	0.0032	0.0082	3	0.0061			
13	0.5928	0.5903	0.5895	0.5909	0.99691	0.0003	0.5913	0.5888	0.5880	0.5894	0.0017	-0.0029	-1	0.0032			
14	0.5951	0.5964	0.5893	0.5936	1.00361	0.0002	0.5975	0.5988	0.5917	0.5960	0.0038	0.0037	1	0.0071			
15	0.5912	0.5948	0.5910	0.5923	1.00323	-0.0025	0.5907	0.5942	0.5904	0.5918	0.0021	-0.0005		0.0038			
16	0.5938	0.5923	0.5873	0.5911	0.99908	0.0005	0.5938	0.5922	0.5872	0.5911	0.0034	-0.0012		0.0066			
17	0.5879	0.5928	0.5985	0.5931	0.99725	-0.0002	0.5862	0.5910	0.5967	0.5913	0.0053	-0.0010		0.0105	1		
18	0.5867	0.5937	0.5947	0.5917	0.99723	0.0031	0.5883	0.5952	0.5962	0.5932	0.0043	0.0009		0.0079			
19	0.5919	0.5939	0.5946	0.5935	0.99279	0.0011	0.5888	0.5908	0.5914	0.5903	0.0014	-0.0020		0.0026	-1		
20	0.5941	0.5822	0.5962	0.5908	1.00669	-0.0001	0.5979	0.5860	0.6001	0.5947	0.0076	0.0024	1	0.0141	2		
21	0.5935	0.5974	0.5883	0.5930	0.99552	0.0005	0.5913	0.5952	0.5862	0.5909	0.0045	-0.0014		0.0090			
22	0.5928	0.5922	0.5871	0.5907	1.00458	0.0013	0.5968	0.5962	0.5911	0.5947	0.0031	0.0024	1	0.0057			
23	0.5942	0.5895	0.5916	0.5918	1.00622	-0.0007	0.5972	0.5925	0.5946	0.5948	0.0024	0.0025	1	0.0047			
24	0.5925	0.5958	0.5948	0.5944	1.00763	-0.0039	0.5931	0.5964	0.5954	0.5950	0.0017	0.0027	1	0.0033			
25	0.5904	0.5888	0.5942	0.5911	1.00724	-0.0030	0.5917	0.5900	0.5956	0.5924	0.0028	0.0001		0.0055			
26	0.5932	0.5970	0.5899	0.5934	1.00468	-0.0020	0.5939	0.5978	0.5906	0.5941	0.0036	0.0018		0.0072			
27	0.5985	0.5949	0.5899	0.5944	1.00338	-0.0017	0.5988	0.5952	0.5903	0.5948	0.0043	0.0025	1	0.0086			
28	0.5938	0.5919	0.5918	0.5925	0.99813	0.0004	0.5931	0.5911	0.5911	0.5918	0.0011	-0.0005		0.0020	-1		
29	0.5945	0.5874	0.5988	0.5936	0.98991	0.0041	0.5925	0.5856	0.5968	0.5916	0.0057	-0.0007		0.0113	1		
30	0.5864	0.5973	0.5876	0.5904	0.99647	0.0004	0.5847	0.5956	0.5860	0.5888	0.0059	-0.0035	-1	0.0108	1		
При использовании усредненных стандартных отклонений трех одинаковых образцов:											Усредненные стандартные отклонения от трех одинаковых образцов:	0.00392	сумма	2	0.00747	2	
CL при X = 0.5923											Стандартные отклонения всех стандартизованных показаний:		0.00468	число	16	0.00682	9
UCL при X = 0.5923 + 1.732(0.00392) = 0.5991											При использовании стандартных отклонений всех стандартизованных показаний:						
LCL при X = 0.5923 - 1.732(0.00392) = 0.5855											UCL при X = 0.5923 + 1.732(0.00468) = 0.6004						
CL при R = 1.693(0.00392) = 0.0066											LCL при X = 0.5923 - 1.732(0.00468) = 0.5842						
UCL при R = 4.358(0.00392) = 0.0171																	
LCL при R = 0.0																	

ТАБЛИЦА X1.2 Составление карт по трехточечной стандартизации

Поверочный образец углерода, цикл с тремя одинаковыми образцами (трипликатами)															
Цикл	Измеренные показания					Стандартизованные показания					Стандарт. отклон.	Погрешность		Диапазон	
	A	B	C	Среднее	Наклон	Постоянная	A	B	C	Среднее		Измерен.	> 1s	Измерен.	> 1s
1	0.5837	0.5908	0.5885	0.5877	0.99735	0.0032	0.5853	0.5924	0.5902	0.5893	0.0036	-0.0030	-1	0.0070	
2	0.5945	0.5849	0.5950	0.5915	0.99536	0.0017	0.5934	0.5840	0.5939	0.5904	0.0056	-0.0019		0.0100	
3	0.5998	0.5923	0.5952	0.5958	0.99155	0.0025	0.5972	0.5898	0.5927	0.5932	0.0037	0.0009		0.0074	
4	0.5949	0.5989	0.5910	0.5949	0.99792	-0.0011	0.5926	0.5965	0.5887	0.5926	0.0039	0.0003		0.0079	
5	0.5898	0.5972	0.5867	0.5912	0.99872	0.0009	0.5900	0.5973	0.5868	0.5914	0.0054	-0.0009		0.0105	1
6	0.5917	0.5938	0.5913	0.5923	0.99601	0.0011	0.5905	0.5925	0.5901	0.5910	0.0013	-0.0013		0.0024	-1
7	0.5860	0.5897	0.5931	0.5896	0.99352	0.0027	0.5849	0.5886	0.5920	0.5885	0.0036	-0.0038	-1	0.0071	
8	0.5932	0.5891	0.5963	0.5929	1.01174	-0.0046	0.5956	0.5914	0.5987	0.5952	0.0037	0.0029	1	0.0074	
9	0.5888	0.5886	0.5919	0.5898	0.99114	0.0034	0.5870	0.5868	0.5901	0.5879	0.0018	-0.0044	-1	0.0033	
10	0.5925	0.5914	0.5904	0.5915	1.01571	-0.0056	0.5962	0.5951	0.5941	0.5951	0.0010	0.0028	1	0.0021	-1
11	0.5951	0.5860	0.5858	0.5890	0.99532	0.0034	0.5957	0.5867	0.5864	0.5896	0.0053	-0.0027	-1	0.0093	
12	0.5965	0.5915	0.5976	0.5952	1.01201	-0.0050	0.5986	0.5936	0.5997	0.5973	0.0032	0.0050	2	0.0061	
13	0.5928	0.5903	0.5895	0.5909	0.99637	0.0018	0.5924	0.5899	0.5892	0.5905	0.0017	-0.0018		0.0032	
14	0.5951	0.5964	0.5893	0.5936	1.00430	-0.0016	0.5960	0.5974	0.5902	0.5945	0.0038	0.0022		0.0072	
15	0.5912	0.5948	0.5910	0.5923	1.00314	-0.0022	0.5909	0.5944	0.5906	0.5920	0.0021	-0.0003		0.0038	
16	0.5938	0.5923	0.5873	0.5911	0.99886	0.0011	0.5943	0.5927	0.5877	0.5915	0.0034	-0.0008		0.0066	
17	0.5879	0.5928	0.5985	0.5931	0.99707	0.0003	0.5865	0.5914	0.5971	0.5917	0.0053	-0.0006		0.0105	1
18	0.5867	0.5937	0.5947	0.5917	0.99741	0.0027	0.5879	0.5949	0.5958	0.5928	0.0043	0.0005		0.0079	
19	0.5919	0.5939	0.5946	0.5935	0.99243	0.0021	0.5895	0.5915	0.5921	0.5911	0.0014	-0.0012		0.0026	-1
20	0.5941	0.5822	0.5962	0.5908	1.00714	-0.0013	0.5970	0.5850	0.5991	0.5937	0.0076	0.0014		0.0141	2
21	0.5935	0.5974	0.5883	0.5930	0.99526	0.0012	0.5918	0.5957	0.5867	0.5914	0.0045	-0.0009		0.0090	
22	0.5928	0.5922	0.5871	0.5907	1.00502	0.0001	0.5958	0.5952	0.5901	0.5937	0.0031	0.0014		0.0057	
23	0.5942	0.5895	0.5916	0.5918	1.00668	-0.0019	0.5963	0.5915	0.5936	0.5938	0.0024	0.0015		0.0047	
24	0.5925	0.5958	0.5948	0.5944	1.00814	-0.0053	0.5921	0.5954	0.5944	0.5939	0.0017	-0.0016		0.0033	
25	0.5904	0.5888	0.5942	0.5911	1.00727	-0.0031	0.5916	0.5900	0.5955	0.5924	0.0028	0.0001		0.0055	
26	0.5932	0.5970	0.5899	0.5934	1.00503	-0.0030	0.5932	0.5971	0.5899	0.5934	0.0036	0.0011		0.0072	
27	0.5985	0.5949	0.5899	0.5944	1.00385	-0.0029	0.5979	0.5942	0.5893	0.5938	0.0043	0.0015		0.0086	
28	0.5938	0.5919	0.5918	0.5925	0.99803	0.0006	0.5933	0.5913	0.5913	0.5920	0.0011	-0.0003		0.0020	-1
29	0.5945	0.5874	0.5988	0.5936	0.98979	0.0044	0.5928	0.5858	0.5971	0.5919	0.0057	-0.0004		0.0113	1
30	0.5864	0.5973	0.5876	0.5904	0.99581	0.0022	0.5861	0.5969	0.5873	0.5901	0.0059	-0.0022		0.0108	1

При использовании усредненных стандартных отклонений трех одинаковых образцов:

CL при X = 0.5923
 UCL при X = 0.5923 + 1.732(0.00392) = 0.5991
 LCL при X = 0.5923 - 1.732(0.00392) = 0.5855
 CL при R = 1.693(0.00392) = 0.0066
 UCL при R = 4.358(0.00392) = 0.0171
 LCL при R = 0.0

Стандартные отклонения всех стандартизованных показаний:

0.00392 сумма 0
 число 7
 отсчетов 0.00682 9

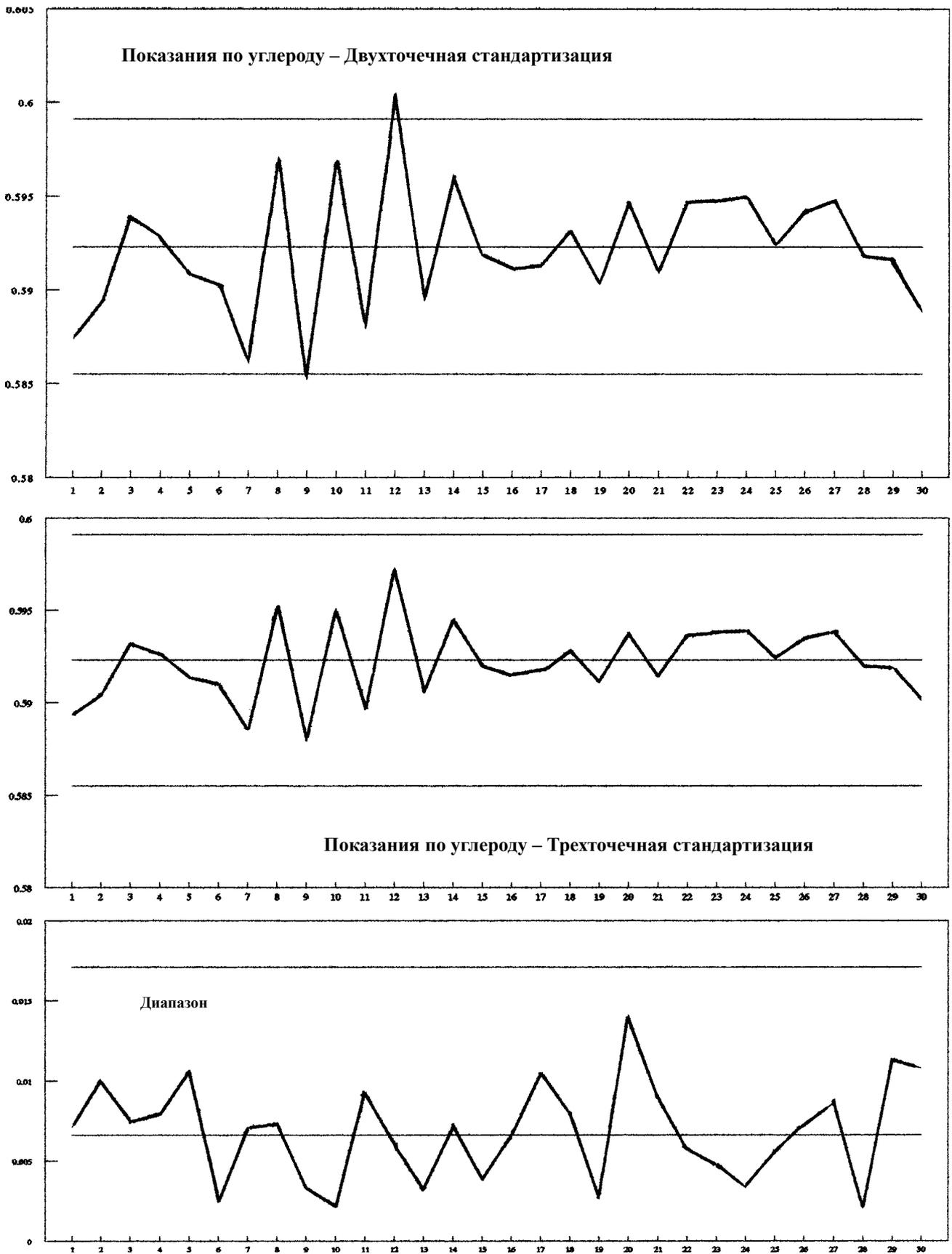


РИС. X1.1 Сравнение двухточечной и трехточечной стандартизации

ASTM International не занимается вынесением решений относительно действительности любых патентных прав, заявляемых в связи с любым объектом, упоминаемым в настоящем стандарте. Пользователям этого стандарта в явной форме сообщается, что на них возлагается вся полнота ответственности за определение действительности любых таких патентных прав и риска нарушения таких прав.

Настоящий стандарт может быть пересмотрен в любой момент времени ответственным техническим комитетом и должен пересматриваться раз в пять лет; в случае несоблюдения требования о пересмотре он должен быть либо повторно утвержден, либо отозван. Мы с готовностью рассмотрим ваши предложения по изменению этого стандарта или по составлению дополнительных стандартов; они должны направляться по адресу штаб-квартиры ASTM International. Ваши замечания будут внимательно рассмотрены на совещании ответственного технического комитета, на котором вы можете присутствовать лично. Если вы полагаете, что ваши замечания не были заслушаны должным образом, вы должны довести свое мнение до сведения Комитета по стандартам ASTM по приведенному ниже адресу.

Авторские права на этот стандарт принадлежат ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States – США. Отдельные репринты (в одном или нескольких экземплярах) настоящего стандарта можно получить, связавшись с ASTM по указанному выше адресу или по номеру 610-832-9585 (телефон), 610-832-9555 (факс), по адресу service@astm.org (электронная почта), или через веб-сайт ASTM (www.astm.org). Разрешение на снятие фотокопий данного стандарта может быть также получено через веб-сайт ASTM (www.astm.org/COPYRIGHT/).