

Inga Stankevičienė

CHEMINĖS ANALIZĖS KOKYBĖ

Mokomoji knyga

Vilnius
2022

Apsvarstė ir rekomendavo spausdinti
Vilniaus kolegijos Agrotechnologijų fakulteto Chemijos ir maisto technologijos katedra
(posėdžių protokolai: 2021-12-16 Nr. AT K (MT) – 10; 2022-01-10 Nr. AT K (MT) – 1).

Recenzavo:

Jolanta Jurkevičiūtė

Vilniaus kolegijos, Agrotechnologijų fakulteto, Chemijos ir maisto technologijos katedros lektorė,
inžinierė chemikė

Danutė Lomsargienė

Lietuvos Respublikos aplinkos ministerijos Vilniaus regiono aplinkos apsaugos departamento
Valstybinės analitinės kontrolės skyriaus vyriausioji specialistė (išėjusi į pensiją)

ISBN 978-609-436-063-3

© Inga Stankevičienė, 2022

© Vilniaus kolegija, 2022

Turinys

Pratarmė.....	5
Terminai ir apibrėžtys.....	6
Simboliai ir santrumpos.....	8
1. Veiksniai, turintys įtakos atliekamų tyrimų kokybei ir tyrimų rezultatui.....	10
1.1. Analitikai.....	10
1.2. Patalpos ir aplinkos sąlygos.....	10
1.3. Medžiagos ir reagentai.....	10
1.4. Įranga.....	11
1.5. Paklaidos.....	12
2. Cheminės analizės kokybės užtikrinimo eiga.....	14
3. Tyrimo metodo verifikavimas.....	14
3.1. Verifikavimo tikslas.....	14
3.2. Verifikavimo charakteristikų nustatymui naudojami mėginiai.....	14
3.3. Kontrolinių mėginių tyrimo rezultatų pateikimas.....	16
3.4. Verifikavimo dažnis.....	16
3.5. Verifikavimo eiga.....	17
3.6. Verifikavimo charakteristikų nustatymas ir įvertinimas.....	17
3.6.1. Tikslumas.....	17
3.6.2. Aptikimo riba ir nustatymo riba.....	23
4. Išplėstinė neapibrėžtis.....	25
4.1. Tyrimo metodo išplėstinė neapibrėžtis.....	25
4.2. Tyrimo rezultato išplėstinė neapibrėžtis.....	26
5. Vidinis rezultatų patikimumo užtikrinimas.....	28
5.1. Kontroliniai mėginiai ir tyrimų dažnis.....	28
5.2. Kontrolinių diagramų parinkimas, sudarymas ir taikymas.....	30
5.2.1. Vidurkio kontrolinė diagrama, X-diagrama.....	32
5.2.2. Svyravimų kontrolinė diagrama, R-diagrama.....	34
5.2.3. Svyravimų kontrolinė diagrama, r%-diagrama.....	37
5.2.4. Atgavimo kontrolinė diagrama, D-diagrama.....	38
5.2.5. Išgavos kontrolinė diagrama, IS-diagrama.....	39
5.3. Kontrolinėse diagramose atidėtų rezultatų vertinimo kriterijai.....	40
6. Rezultatų pateikimas.....	44
7. Pavyzdys.....	45
Savikontrolės klausimai.....	53

Literatūros sąrašas	54
1 Priedas	56
2 Priedas	57
3 Priedas	58
4 Priedas	59
5 Priedas	60

Pratarmė

Ši mokomoji knyga skirta Vilniaus kolegijos Cheminės analizės studijų programos studentams ir dėstytojams, o taip pat gali būti naudinga kitų aukštųjų mokyklų studentams, studijuojantiems chemijos dalykus, atliekantiems taikomuosius tyrimus laboratorijose, rengiantiems projektus bei baigiamuosius darbus.

Šios mokomosios knygos paskirtis – aprašyti standarto LST EN ISO/IEC 17025 „Tyrimų, bandymų ir kalibravimo laboratorijų kompetencijai keliami bendrieji reikalavimai (ISO/IEC 17025)“ techninių reikalavimų, susijusių su tyrimo rezultato teisingumu ir patikimumu, išpildymą.

Rengiant mokomąją knygą vadovautasi tyrimo metodų, vadybos sistemos bei kitais standartais, teisės aktais ir norminiais dokumentais. Tekstas papildytas paaiškinimais, pavyzdžiais, schemomis ir paveikslais.

Mokomoji knyga aukštųjų mokyklų studentus ir dėstytojus supažindina su laboratorijoms, įrenginiams ir reagentams / medžiagoms keliamais reikalavimais. Joje nuosekliai aprašoma procedūrų, užtikrinančių tyrimų rezultatų teisingumą ir patikimumą, eiga, pateikiami tyrimo metodų verifikavimo, tyrimo metodo ir tyrimo rezultato išplėstinės neapibrėžties įvertinimo bei rezultatų patikimumo užtikrinimo pavyzdžiai.

Terminai ir apibrėžtys

Analitė – mėginio sandas, kuris galiausiai yra tiesiogiai arba netiesiogiai išmatuojamas.

Aptikimo riba – tokia analitės koncentracija mėginyje, kuri gali būti pastebėta, bet nebūtinai kiekybiškai įvertinta, naudojantis duotuoju analizės metodu.

Atkuriamumas – glaudumas atkuriamumo sąlygomis, kai nepriklausomų tyrimų rezultatai gauti tuo pačiu metodu, su tokiais pat tyrimų objektais, skirtingose laboratorijose, skirtingų matuotojų, naudojant skirtingą įrangą, skirtingu laiku.

Atsitiktinė paklaida – matavimo rezultato ir to paties matuojamo dydžio be galo daug kartų pakartojamumo sąlygomis atliktų matavimų vidurkio skirtumas.

Glaudumas – nepriklausomų tyrimų rezultatų, atliktų nustatytomis sąlygomis, tarpusavio atitikimo artumas.

Išplėstinė neapibrėžtis – kiekybė, nurodanti matavimo rezultatų sritį, kurioje turėtų būti pasiskirsčiusi didžioji matuojamam dydžiui pagrįstai priskiriamų jo verčių dalis.

Laboratorija – įstaiga atliekanti bandymus, kalibravimą, ėminių ėmimą arba atranką, susijusius su vėlesniais bandymais arba kalibravimu.

Lygiagretūs tyrimai / matavimai – vieno mėginio tyrimai / matavimai atlikti pakartojamumo sąlygomis.

Matavimo neapibrėžtis – su tyrimo rezultatu susijęs įvertis, apibūdinantis verčių dispersiją, kuri gali būti pagrįstai priskiriama matuojamam dydžiui.

Matrica – visų bandinio komponentų visuma, išskyrus analitę.

Mėginys – tiriamosios visumos dalis, paimta tiriamojo objekto cheminėms, fizikinėms, biocheminėms, biologinėms ir pan. charakteristikoms nustatyti. Mėginys sudarytas iš analitės ir matricos.

Nustatymo riba – mažiausia koncentracija, kuri gali būti nustatyta duotuoju metodu, esant pakankamam glaudumui ir teisingumui, paprastai pasirinktu $\alpha = 0,05$ arba $P = 0,95$ (95 %).

Pakartojamumas – glaudumas pakartojamumo sąlygomis, kai nepriklausomų tyrimų rezultatai gaunami tuo pačiu metodu, su tais pačiais tyrimų objektais, toje pačioje laboratorijoje, tam pačiam matuotojui naudojant tą pačią įrangą, per trumpą laiką.

Paliudytoji pamatinė medžiaga – turinti liudijimą pamatinė medžiaga, kurios vienos ar daugiau savybių vertės yra paliudytos naudojant procedūrą, kuri sieties principu tiksliai realizuoja vieneta, kuriuo išreiškiamos tos vertės, ir kiekviena paliudytoji vertė turi neapibrėžtį su pasirinktu pasiklovimo lygmeniu.

Pamatinė medžiaga – vienos ar kelių savybių atžvilgiu pakankamai homogeniškos medžiagos, kurios gali būti panaudotos kalibruojant prietaisus, įvertinant matavimų metodus ar nustatant medžiagų vertes.

Pasiklovimo lygmuo – tikimybė, kad matavimo rezultatas patenka į apibrėžtą neapibrėžties tarpsnį.

Poslinkis – absoliutus skirtumas tarp rezultatų vidurkio ir kontrolinio mėginio tikrosios vertės.

Priskirtoji vertė – tam tikrai tyrimų kokybės tikrinimo objekto savybei suteikta vertė.

Rezultatų patikimumo užtikrinimas (vidinis kokybės valdymas) – tai nuolatinis kritiškas laboratorijos analizės metodų ir įprasta tvarka atliekamų tyrimų vertinimas.

Riktas – duomenų rinkinyje pastebėtas atvejis, kuris neatitinka likusių rinkinio duomenų.

Sisteminioji paklaida – to paties matuojamo dydžio be galo daug kartų pakartojamumo sąlygomis atliktų matavimo vidurkio ir tikrosios matuojamo dydžio vertės skirtumas.

Standartinė neapibrėžtis – matavimo rezultato neapibrėžtis, išreikšta standartiniu nuokrypiu.

Standartizuotas tyrimo metodas – tyrimo metodas paskelbtas tarptautiniuose, regioniniuose ar nacionaliniuose standartuose.

Teisingumas – tai didelio matavimų skaičiaus vidutinės vertės atitikimas priimtai pamatinei (tikrajai) vertei, paprastai išreiškiamas kaip metodo poslinkis.

Tikslumas – tyrimo rezultato ir sutartinės pamatinės (tikrosios) vertės atitikimo artumas. Tai metodo teisingumas ir glaudumas.

Tyrimo rezultatas (analizės vertė) – požymio vertė, gauta nurodytu tyrimo metodu.

Tuščiasis mėginys – mėginys be analitės ir be kitų medžiagų, duodančių panašų į analitės analizinį signalą.

Verifikavimas – objektyvaus įrodymo pateikimas, kad tam tikras objektas (procesas, matavimo procedūra) atitinka nurodytus reikalavimus.

Simboliai ir santrumpos

AIR – apatinė įspėjamoji riba;
 AKR – apatinė kontrolinė riba;
 AR – aptikimo riba;
 Atc – atgavimas;
 f – laisvės laipsnių skaičius;
F-testas – Fišerio testas (Fisher's test);
 F_{eksp} – statistinė (eksperimentinė) Fišerio kriterijaus vertė;
 F_{krit} – kritinė Fišerio kriterijaus vertė;
G-testas – Grabso testas (Grubbs' test);
 G_{eksp_p} – statistinė (eksperimentinė) Grabso kriterijaus vertė didžiausiam rezultatui sekoje;
 G_{eksp_1} – kritinė Grabso kriterijaus vertė mažiausiam rezultatui sekoje;
 G_{krit} – Grabso testo kritinė vertė;
 IS – išgava;
 k – aprėpties daugiklis ($k = 2$ kai $P = 95 \%$ arba $P = 0,95$);
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dubliatų skaičius);
 n – tyrimų / matavimų skaičius (imties elementų skaičius);
 NR – nustatymo riba;
 NRm – nustatymo riba pateikta tyrimo metodo aprašyme (kiekybinio įvertinimo riba);
 P – pasiklioavimo lygmuo / tikimybė ($P = 95 \%$ arba $P = 0,95$);
 PM – pamatinė medžiaga;
 PPM – paliudyta (sertifikuota) pamatinė medžiaga;
 S – standartinis nuokrypis;
 Sm – tyrimo metodo aprašyme pateiktas standartinis nuokrypis;
 S^2 – imties dispersija;
 S_r – standartinis pakartojamumo nuokrypis;
 S_R – standartinis atkuriamumo nuokrypis;
 SSN – santykinis standartinis nuokrypis;
 $SSNm$ – tyrimo metodo aprašyme pateiktas santykinis standartinis nuokrypis (variacijos koeficientas);
 SSN_r – santykinis standartinis nuokrypis gautas pakartojamumo sąlygomis;
 SSN_R – santykinis standartinis nuokrypis gautas atkuriamumo sąlygomis;
 T – teisingumas;
t-testas – Stjudento testas (Student's test);
 t_{eksp} – statistinė (eksperimentinė) Stjudento kriterijaus vertė;
 t_{krit} – kritinė Stjudento kriterijaus vertė;
 U – išplėstinė neapibrėžtis;
 u – standartinė neapibrėžtis;
 VIR – viršutinė įspėjamoji riba;
 VKR – viršutinė kontrolinė riba;
 VL – vidurio linija;
Q-testas – Diksono testas (Dixon's test);
 Q_{eksp_p} – statistinė (eksperimentinė) Diksono kriterijaus vertė didžiausiam rezultatui sekoje;
 Q_{eksp_1} – statistinė (eksperimentinė) Diksono kriterijaus vertė mažiausiam rezultatui sekoje;
 Q_{krit} – Diksono testo kritinė vertė;
 α – reikšmingumo lygmuo ($\alpha = 1 - P$, pvz.: $\alpha = 1 - 0,95 = 0,05$);
 μ – priskirtoji / tikroji (paliudytoji vertė);
 $\bar{x}$ – rezultatų vidutinė vertė (vidurkis);

x_i – atskiro tyrimo / matavimo rezultato, kurio numeris i ($1 \leq i \leq n$), vertė;

χ^2 testas – Chi kvadrato testas;

χ_{eksp}^2 – statistinė (eksperimentinė) chi kvadrato vertė;

χ_{krit}^2 – kritinė chi kvadrato vertė.

1. Veiksniai, turintys įtakos atliekamų tyrimų kokybei ir tyrimų rezultatui

Laboratorijose atliekamų tyrimų kokybė ir cheminių tyrimų rezultatai priklauso nuo žmogiškųjų veiksnių, patalpų ir aplinkos sąlygų, tyrimams naudojamų medžiagų, matavimo priemonių bei tyrimo įrenginių ir pan. Tik užtikrinus atitikimą standartuose ir kituose norminiuose dokumentuose nurodytiems reikalavimams, tyrimai gali būti atliekami laboratorijoje.

Atliekant metodo verifikavimą, rezultatų patikimumo užtikrinimą ir cheminius tyrimus, prietaisai turi būti naudojami pagal paskirtį, veikti tinkamai; patalpos ir aplinkos sąlygos turi atitikti standartuose, prietaisų naudojimo instrukcijose ar kituose norminiuose dokumentuose jiems keliamus reikalavimus ir neturėti įtakos matavimų kokybei; naudojamos medžiagos turi būti tinkamo grynumo ir galiojimo; tyrimus / matavimus atliekantys asmenys (analitikai) turi turėti pakankamą pasirėngimą konkrečioje srityje, kad galėtų vertinti rezultatus ir priimti reikiamus sprendimus.

1.1. Analitikai

Analitikai yra atsakingi už mėginių tyrimo rezultatus. Prieš atlikdami mėginių tyrimus, jie turi būti susipažinę ir vadovautis tyrimų ir bandymų laboratorijų kompetencijai keliamais bendraisiais reikalavimais, saugaus darbo chemijos laboratorijoje taisyklėmis bei turėti žinių ir darbo laboratorijoje praktinių įgūdžių atliekant cheminius tyrimus ir matavimus. Taikydami standartizuotus tyrimų metodus, analitikai turi užtikrinti mėginių tyrimų rezultatų teisingumą ir patikimumą bei nuolat kritiškai vertinti gautus rezultatus, pasikliaujant savo žiniomis ir patirtimi. Atliekant cheminius tyrimus yra svarbios ir asmeninės analitiko savybės: kruopštumas, atidumas, atsakingumas ir žingeidumas.

1.2. Patalpos ir aplinkos sąlygos

Laboratorijos patalpos ir aplinkos sąlygos turi būti tinkamos laboratorijos veiklai ir negali daryti neigiamos įtakos tyrimo rezultatui. Reikalavimus turi atitikti elektros energijos šaltiniai, apšvietimas, šildymas, vėdinimas, aplinkos temperatūra ir drėgmė. Tyrimo rezultatą gali paveikti: dulkės, elektromagnetiniai trikdžiai, spinduliuotė, aukšta ar žema aplinkos temperatūra, didelė drėgmė, vibracijos ir pan. Patalpose, kur yra atliekami tyrimai, aplinkos sąlygos turi būti stebimos ir kontroliuojamos. Tinkamų sąlygų palaikymui laboratorijos patalpose turi būti įrengti kondicionieriai, šildytuvai bei prietaisai, palaikantys reikalingą drėgmę.

Reikalaujamos aplinkos sąlygų parametrų ribos pateikiamos bandymus reglamentuojančiuose norminiuose dokumentuose, standartuose, higienos normose ir įrenginių naudojimo instrukcijose. Aplinkos temperatūra ir drėgmė matuojamos kiekvieną dieną, kai atliekami tyrimai ar/ir matavimai, patikrintais bei kalibruotais termometrais ir higrometrais. Laboratorijos patalpos turi būti švarios, o nesuderinamos veiklos turi būti viena nuo kitos atskirtos, siekiant išvengti mėginių užteršimo. Jei aplinkos sąlygos netenkina reikalavimų, tyrimai negali būti atliekami.

1.3. Medžiagos ir reagentai

Laboratorijoje naudojamos cheminės medžiagos ir reagentai turi atitikti reikalavimus, nurodytus tyrimo metodo aprašyme (gali būti nurodytas medžiagos grynumas, naudojamos medžiagos paskirtis, leistinas priemaišų kiekis ar pan.). Visos laboratorijoje naudojamos medžiagos turi būti tinkamo galiojimo, nepažeistos pakuotės, turėti kokybės sertifikatus ir saugos duomenų lapus. Jos turi būti laikomos sąlygomis, nurodytomis sertifikate ar tyrimo metodo aprašyme, apsaugant nuo cheminio, fizinio, mechaninio poveikio ir bet kokio užteršimo. Medžiagos ir reagentai

laikomi tik sandariai uždarytoje (hermetiškoje) pakuotėje. Atidarytą tarą reikėtų laikyti kuo trumpiau, ribojant kontaktą su aplinka. Rekomenduojama nekeisti taros, kurioje reagentas buvo gautas.

Laboratorijoje, gavus naują medžiagą ar reagentų partiją, būtina patikrinti jų kokybę. Tai atliekama tiriant kontrolinį mėginį, pagamintą iš naujai gautos medžiagos arba atliekant tyrimą su naujais reagentais. Gautas rezultatas atidedamas kontrolinėje diagramoje ir nedelsiant įvertinamas. Jei rezultatas yra statistiškai valdomose ribose, priimama, kad medžiaga ir/ar reagentai tinkami naudojimui. Jei rezultatas yra už įspėjamųjų ar kontrolinių ribų, vadinasi medžiaga ir/ar reagentai netinkami tyrimų atlikimui.

Cheminiam tyrimui reikalingi tirpalai perkami jau pagaminti arba gaminami laboratorijoje pagal metodikoje pateiktą aprašymą. Tirpalai laikomi sąlygomis, nurodytomis sertifikate ir/ar tyrimo metodo aprašyme (gali būti nurodyta medžiaga, iš kurios pagaminta tara tirpalui laikyti, laikymo temperatūra, galiojimo laikas, laikymo sąlygos). Laboratorijoje pagamintų tirpalų indai turi būti paženklinėti etiketėmis, kuriose nurodyta pagaminimo data ir galiojimas, medžiagos, iš kurių pagamintas tirpalas ir tirpalo koncentracija.

Pvz.: LAND 83-2006 „Vandens kokybė. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas“ pateikta, kad kalio hidroftalato standartinis tirpalas ($c(\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2,0824 \text{ mmol/l}$) gaminamas ištirpinant 0,4251 g kalio hidroftalato, prieš tai išdžiovinto 105 °C temperatūroje, vandenyje ir praskiedžiant iki 1000 ml vandeniu. Šis tirpalas, laikant apytikriai 4 °C temperatūroje, išlieka nepakitęs mažiausiai 1 savaitę.

1.4. Įranga

Įranga - tai įrenginių, matavimo priemonių, prietaisų, įtaisų ir kitokių techninių priemonių visuma. Cheminiams tyrimams naudojama įranga turi atitikti tyrimo metode keliamus reikalavimus.

Laboratorinė įranga turi būti transportuojama (vežama metrologiniam kalibravimui, taisymui ar atlikti tyrimus / matavimus ėminio paėmimo vietoje) originalioje ar kitoje tinkamoje pakuotėje ir gamintojo techninėje dokumentacijoje nurodytomis transportavimo sąlygomis. Ji turi būti apsaugota nuo smūgių, dulkių ir kito neigiamo poveikio.

Įranga laboratorijoje laikoma ir prižiūrima pagal įrangos tvarkymo, laikymo, naudojimo ir priežiūros instrukcijas. Taip užtikrinamas jos tinkamas veikimas ir apsaugoma nuo užteršimo ar sugadinimo.

Įranga eksploatuojama tik patvirtinus, kad ji gali tinkamai veikti ir atitinka nurodytus reikalavimus. Tam ji metrologiškai kalibruojama ir tikrinama bei atliekami jos tarpiniai kalibravimai ir tikrinimai pagal gamintojų techninėje dokumentacijoje nurodytas procedūras ir rekomenduojamu periodiškumu.

Negalima naudoti įrangos, kuri rodo abejotinus rezultatus, yra sugedusi ar neatitinka nustatytų reikalavimų.

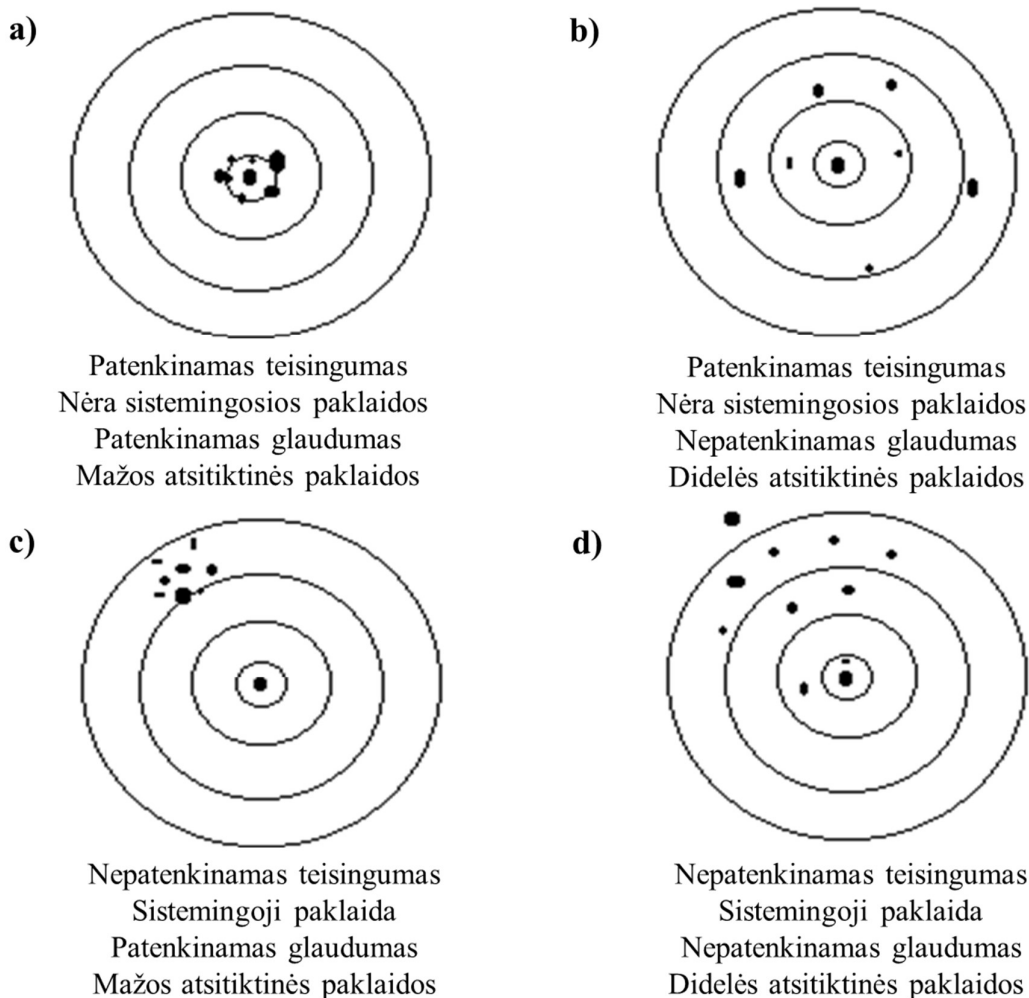
Pvz.: Svarstyklių KERN ABJ 220-4M naudotojo instrukcijoje nurodyta svarstyklės laikyti ant lygaus, stabilaus paviršiaus, apsaugant nuo karščio, tiesioginių saulės spindulių, vibracijų, pavojingų cheminių garų, didelės drėgmės, magnetinių ir elektrinių laukų. Nurodyta svarstyklės tikrinti etaloniniais svarmenimis 1 kartą per dieną. Jas valyti drėgnu skudurėliu, sudrėkintu mažos koncentracijos muilo tirpalu, o po svėrimo likusias liekanas nuvalyti šepetėliu ar rankiniu siurbliu.

1.5. Paklaidos

Tiriamųjų mėginių analizių rezultatai daugiau ar mažiau nukrypsta nuo tikrosios ir/ar priskirtosios vertės. Nepastovumą veikia įvairūs veiksniai, tokie kaip analitikai, įranga, aplinka, laikas tarp matavimų, tyrimui naudojamos medžiagos ir kt. Sisteminis arba atsitiktinis gautų rezultatų nuokrypis nuo tikrosios vertės vadinamas **paklaida**. Matavimų **paklaidos skirstomos į dvi grupes**:

- Atsitiktinės paklaidos, kurios turi įtakos analizių glaudumui.
- Sistemingosios, kurios turi įtakos rezultatų teisingumui.

Atsitiktinių (glaudumas) ir sistemingųjų (teisingumas) paklaidų įtaka analizės rezultatams pavaizduota šaudymo į taikinį pavyzdžiu (1 pav.). Čia taikinio centras – tikroji / priskirtoji vertė, o šaudymo žymės – tos pačios koncentracijos mėginio, daugkartinių tyrimų rezultatai.



1 pav. Šaudymo į taikinį pavyzdžiu, pavaizduotos atsitiktinės (glaudumas) ir sistemingosios (teisingumas) paklaidos

Atsitiktinės paklaidas sąlygoja atsitiktiniai ir nekontroliuojami analizės rezultatams įtaką darantys faktorių kitimai: nedideli pridedamų reagentų kiekių skirtumai, skirtingas reakcijų laikas, skirtinga mėginio temperatūra, laboratorinių indų užterštumas, matavimo prietaisų nestabilumas, nepatikimas duomenų nuskaitymas, tyrimo atlikimo kruopštumas ir t. t. Net jei tą patį mėginį tirtume keletą kartų, gauti rezultatai nesutaptų. Paklaidos varijuoja visiškai atsitiktinai (nuokrypio nuo

tikrosios / priskirtosios dydžio vertės ženklas ir absoliutusias didumas nuolat kinta), todėl neįmanoma iš anksto prognozuoti analizės rezultatų. Didelės atsitiktinės paklaidos pavaizduotos 1 b) ir d) pav. (nepatenkinamas glaudumas). Paklaidų kiekį galima ženkliškai sumažinti tą patį dydį matuojant daug kartų. 1 a) ir c) pav. pavaizduotos mažos atsitiktinės paklaidos (patenkinamas glaudumas). Atsitiktinės paklaidos reiškiamos standartiniu nuokrypiu ir vertinamos statistiškai, taikant Fišerio testą (F-testą). Fišerio testo taikymas aprašytas 5.2.1 sk.

Sisteminės paklaidos rodo, kad rezultatai, matuojant tos pačios koncentracijos mėginį keletą kartų, tendencingai kinta ir būna didesni ar mažesni už tikrąją / priskirtąją vertę. Tokių paklaidų atveju nuokrypio didumas ir ženklas yra pastovūs. 1 c) ir d) pav. pavaizduotos sisteminės paklaidos ir nepatenkinamas teisingumas. **Sisteminės paklaidos skiriamos į absoliučias ir santykinės.**

Absoliučiosios paklaidos nepriklauso nuo mėginio koncentracijos ir išreiškiamos koncentracijos vienetais. Jų pagrindinės priežastys: tyrimo metodas nėra visiškai selektyvus, todėl analizės metu veikia arba trukdo nustatymui kitos medžiagos; analizei naudojami netinkami prietaisai (pvz.: rodo šiek tiek padidintas arba sumažintas matuojamo dydžio vertes) bei laboratorinė įranga (pvz.: netinkamo tikslumo pipetės ar biuretės, netinkamos klasės matavimo indai); neatliekama tuščiųjų mėginių korekcija.

Absoliučioji paklaida (Δ) apskaičiuojama:

$$\Delta = x_i - \mu, \quad (1.1)$$

čia x_i – tyrimo / matavimo rezultatas;
 μ – tikroji matuojamo dydžio vertė.

Dažniausiai tikroji matuojamo dydžio vertė nežinoma. Tada skaičiavimuose taikoma vidutinė matavimo serijos vertė:

$$\Delta = x_i - \bar{x}, \quad (1.2)$$

čia x_i – matavimo rezultatas;
 $\bar{x}$ – vidutinė matavimo serijos vertė.

Santykinės paklaidos pirmiausia gali atsirasti kalibravimo proceso metu. Pvz.: kalibravimo kreivė laikoma tiesine matuojamų koncentracijų srityje, nors ji tokia nėra; kreivės polinkio kampas yra skirtingas atliekant kalibravimo tirpalų ir tiriamųjų mėginių analizes. Santykinė paklaida yra priklausoma nuo koncentracijos ir geriausiai išreiškiama santykiniu dydžiu. Ji parodo absoliučiosios paklaidos santykį su tikrąja dydžio verte:

$$\delta = \frac{\Delta}{\mu}, \quad (1.3)$$

čia δ – santykinė paklaida;
 Δ – absoliučioji paklaida;
 μ – tikroji matuojamo dydžio vertė.

Santykinė paklaida gali būti išreiškiama procentais:

$$\delta = \frac{\Delta}{\mu} \cdot 100 \%, \quad (1.4)$$

Sistemosios paklaidos mažinamos tikrinant prietaisus, tobulinant eksperimento metodiką bei lyginant to paties dydžio matavimus skirtingais metodais. 1 a) ir b) pav. pavaizduotas patenkinamas teisingumas t. y. sistemosios paklaidų nėra. Sistemosios paklaidos gali būti vertinamos statistiškai taikant Stjudento testą (t-testą). Stjudento testo taikymas plačiau aprašytas 3.6.1.2 sk.

Dažnai pasitaiko paklaidų, kurios gali sąlygoti tiek sistemosius, tiek atsitiktinius nukrypimus. Tokios paklaidos atsiranda dėl netinkamų analitiko darbo metodų arba kitų žmogiškųjų faktorių. Deja, atliekant matavimus neįmanoma išvengti paklaidų. Kiekvieno bandymo rezultatą sudaro tikrosios vertės, sistemosios ir atsitiktinės paklaidų suma.

2. Cheminės analizės kokybės užtikrinimo eiga

Mėginių cheminiai tyrimai gali būti atliekami tik pateikus objektyvius įrodymus, kad jie atitinka nurodytus reikalavimus. Laboratorijos veikloje pradedant taikyti standartizuotą tyrimo metodą, analitikui pradedant dirbti standartizuotu tyrimo metodu ar kitais atvejais, turi būti atliktas metodų verifikavimas.

Tam atliekama metodo aprašymo analizė, pasirūpinama visomis priemonėmis ir medžiagomis, reikalingomis tyrimui atlikti. Užtikrinamos tyrimo atlikimui tinkamos aplinkos sąlygos. Metodo verifikavimui pasirenkami būdai ir apimtys. Atliekami būtini kontrolinių mėginių tyrimai. Gauti duomenys apdorojami statistiniais metodais, nustatomos bei įvertinamos verifikavimo (veiksmingumo) charakteristikos.

Atliekant mėginių tyrimą, būtina užtikrinti gautų rezultatų patikimumą. Pagrindinė priemonė atliekant tokius vertinimus yra kontrolinės diagramos. Svarbiausia, kad laboratorijoje kontroliniai mėginiai ir tiriamieji mėginiai būtų analizuojami kartu. Gauti rezultatai nedelsiant pavaizduojami kontrolinėse diagramose. Tokiu būdu nustatoma, ar tyrimų paklaidos neviršija nustatytų ribų. Jei paklaidos viršija nustatytas ribas, iš karto imamas atitinkamų priemonių nustatyti paklaidų šaltinius ir juos pašalinti.

3. Tyrimo metodo verifikavimas

3.1. Verifikavimo tikslas

Cheminiai tyrimai atliekami taikant galiojančios versijos tarptautinius, regioninius ir nacionalinius standartus. Tačiau, prieš pradedant taikyti laboratorijoje standartizuotą tyrimo metodą, jis turi būti verifikuojamas, t.y. patvirtinama, kad tyrimo metodas įsisavintas tinkamai ir pasiektos metode nurodytų veiksmingumo charakteristikų lygis, kuris atitinka numatytai paskirčiai.

Verifikuojant tyrimo metodą nustatomos ir įvertinamos **veiksmingumo charakteristikos**: teisingumas, glaudumas, aptikimo riba (AR), nustatymo riba (NR), ir kitos, tyrimo metode nurodytos charakteristikos.

3.2. Verifikavimo charakteristikų nustatymui naudojami mėginiai

Tyrimo metodo verifikavimo charakteristikų nustatymui naudojami kontrolinių mėginių tyrimų rezultatai. Kontroliniai mėginiai gali būti paliudyti (sertifikuoti) pamatinės medžiagos (PPM); pamatinės medžiagos (PM); laboratorijoje paruoštos ar pirktos medžiagos su žinomu analitės kiekiu (pvz.: standartiniai tirpalai) bei natūralūs mėginiai (2 pav.).

Mėginys

Pvz.: lietaus nuotekų mėginys,
paviršinio vandens (ežero) mėginys,
dirvožemio mėginys.

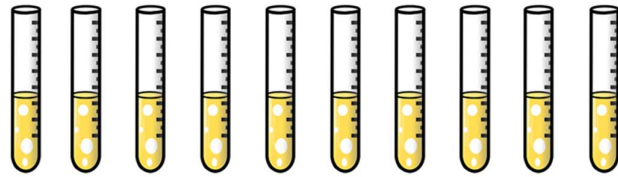


Kontrolinis mėginys

Pvz.: PPM, PM,
pagamintas laboratorijoje iš
standartinės medžiagos .

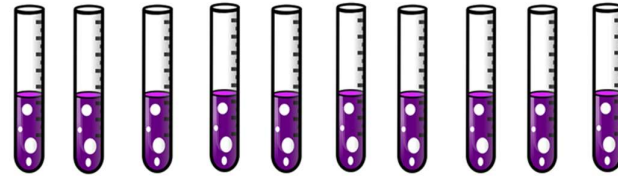


Mėginio tyrimas atliktas
pakartojamumo sąlygomis



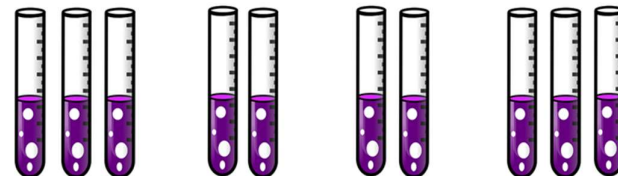
2021-10-17

Kontrolinio mėginio tyrimas atliktas
pakartojamumo sąlygomis



2021-11-23

Kontrolinio mėginio tyrimas atliktas
atkuriamumo sąlygomis



2021-11-24

2021-11-29

2021-12-06

2021-12-17

2 pav. Kontrolinių ir natūralių mėginių žymėjimas. Tyrimų atlikimas pakartojamumo ir atkuriamumo sąlygomis

Tikslumo (teisingumo ir glaudumo) įvertinimui kontrolinių mėginių koncentracija įprastai nurodoma standartizuoto tyrimo metodo aprašyme. Tyrimo metodo teisingumui įvertinti taikomos PPM arba PM. Jei nėra galimybės naudoti šių medžiagų, tuomet teisingumo įvertinimas atliekamas naudojant rezultatus, kurie buvo gauti tiriant iš standartinės medžiagos pagamintus ar pirktus kontrolinius mėginius. Metodo glaudumo įvertinimui naudojamos PPM, PM, žinomos koncentracijos pirkti ar laboratorijoje iš grynų medžiagų pagaminti kontroliniai bei natūralūs mėginiai.

Pvz.: standarte LST EN 872 „Vandens kokybė. Skendinčių medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas“ pateikti Vokietijos tarplaboratorių palyginamųjų bandymų rezultatai: tiriant 10 mg/l mikrokristalinės celiuliozės mėginį gautas tyrimų rezultatų vidurkis $\bar{x} = 9,95$ mg/l, standartinis atkuriamumo nuokrypis $S_R = 9,90$ mg/l ir santykinis standartinis atkuriamumo nuokrypis $SSN_R = 9,0$ %. Vadinasi, tikslumo įvertinimui turi būti naudojamas mikrokristalinės celiuliozės 10 mg/l koncentracijos kontrolinis mėginys (PPM, PM ar mėginys pagamintas laboratorijoje iš mikrokristalinės celiuliozės). Jo tyrimas atliekamas atkuriamumo sąlygomis (skirtingomis dienomis) kaip aprašyta metodikoje. Iš gautų rezultatų nustatomas tikslumas, kuris turi tenkinti metode pateiktus reikalavimus. Kontrolinių mėginių tyrimas atkuriamumo sąlygomis pavaizduotas 2 pav.

Jei tyrimo metodo aprašyme nepateiktos verifikavimo charakteristikos ir jų vertinimo kriterijai, metodo tikslumo įvertinimui tiriami kontroliniai mėginiai, kurių koncentracija pasirenkama pagal

dažniausiai pasitaikančias mėginių tyrimo rezultatų vertes, o verifikavimo charakteristikos įvertinamos pagal laboratorijoje nustatytus kriterijus. Pvz.: laboratorijoje priimama ir parengtuose vidiniuose dokumentuose nurodoma, kad metodo teisingumo vertė turi būti mažesnė arba lygi 15 %.

Tyrimo metodo *AR* ir *NR* įvertinimui naudojami tyrimų rezultatai, gauti tiriant mažiausios koncentracijos, kuri gali būti nustatyta duotuoju metodu, kontroliniai mėginiai (PPM, PM, kontroliniai mėginiai pagaminti laboratorijoje ar pirkti ir natūralūs mėginiai). Mažiausia nustatoma koncentracija įprastai yra nurodoma standartizuoto metodo tyrimo aprašyme.

Pvz.: standarte LST ISO 9297 „Vandens kokybė. Chloridų kiekio nustatymas. Titravimas sidabro nitratu, vartojant chromato indikatorį (Moro metodas) (tapatus ISO 9297:1989)“ nurodyta, kad metodas taikomas tiesioginiam ištirpusių chloridų nustatymui, kurių koncentracijų matavimo intervalas nuo 5 mg/l iki 150 mg/l. Vadinasi, tyrimo metode pateikta chloridų kiekio nustatymo riba $NRm = 5$ mg/l. Analitikas metodo *AR* ir *NR* nustatymui pagamina kontrolinį mėginį iš natrio chlorido, kurio koncentracija yra 5 mg/l chloridų, ir atlieka tyrimą pagal metodo aprašymą. Iš gautų tyrimo rezultatų nustato ir įvertina metodo *AR* ir *NR*.

Taip pat, *AR* ir *NR* įvertinimui gali būti tiriami laboratorijoje pagaminti tuštieji mėginiai (matrica be analitės) arba gali būti pasirenkama mažiausia tirpalo koncentracija iš kalibravimo kreivės (spektrometriniams metodams).

Metodo išplėstinė neapibrėžtis nustatoma naudojant kontrolinių mėginių (PPM, PM ir mėginių pagamintų iš standartinės medžiagos) tyrimo rezultatus.

3.3. Kontrolinių mėginių tyrimo rezultatų pateikimas

Pirminis tyrimo metodo verifikavimo charakteristikų nustatymas atliekamas iš mažiausiai 6 – 15 (dažniausiai 10), o pakartotinis metodo verifikavimo charakteristikų nustatymas atliekamas iš 20 kontrolinių mėginių tyrimų rezultatų, gautų pakartojamumo ar atkuriamumo sąlygomis. Pirminiam verifikavimo charakteristikų nustatymui skirtingomis sąlygomis tiriami kontroliniai mėginiai, pavaizduoti 2 pav.

Kontrolinio mėginio tyrimo rezultatai pateikiami didesniu tikslumu, nei mėginio tyrimo rezultatą pateikti reikalauja standartizuotas tyrimo metodas.

1 pvz.: jei tyrimo metode yra reikalavimas pateikti tyrimo rezultatą sveikaisiais skaičiais (pvz.: 12 mg/l), tuomet verifikavimo charakteristikų įvertinimui tirtų kontrolinių mėginių rezultatai pateikiami dešimtųjų tikslumu (pvz.: 12,4 mg/l).

2 pvz.: jei tyrimo metode nurodoma mėginio tyrimo rezultatą pateikti dviejų reikšminių skaičių tikslumu (pvz.: 0,23 mg/l), tuomet verifikavimo charakteristikų įvertinimui tirtų mėginių rezultatai pateikiami trijų reikšminių skaičių tikslumu (pvz.: 0,227 mg/l).

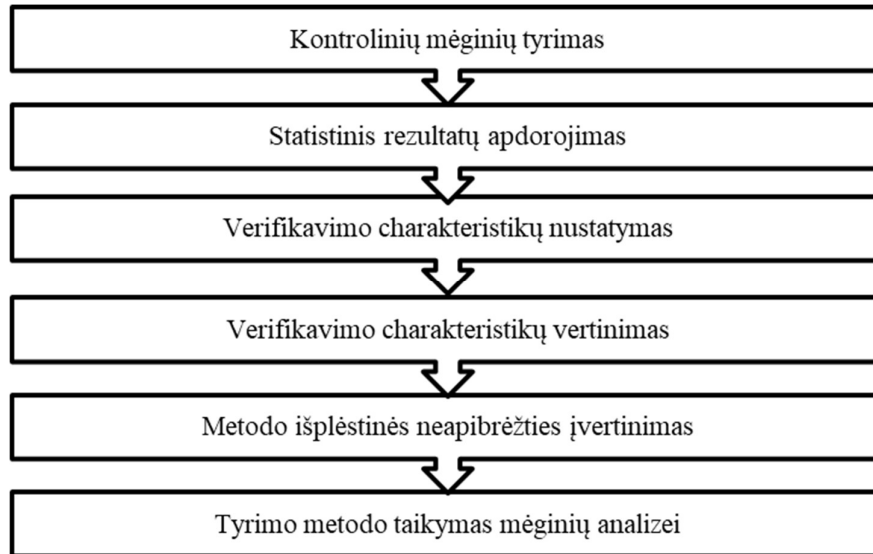
3.4. Verifikavimo dažnis

Pirminis tyrimo metodo verifikavimas atliekamas laboratorijoje pradedant dirbti standartizuotu tyrimo metodu.

Pakartotinai tyrimo metodas verifikuojamas: pasikeitus tyrimo metodui; pasikeitus analitikui; pradėjus naudoti kitą prietaisą, kuriuo atliekami matavimai; po prietaiso remonto; gavus naują reagentų partiją; kai rezultatų patikimumo užtikrinimo rezultatai nevaldomi ir kitais laboratorijoje nustatytais ir vidiniuose dokumentuose aprašytais atvejais.

3.5. Verifikavimo eiga

Prieš atliekant metodo verifikavimą, atliekama metodo aprašymo analizė, pasirinkinama medžiagomis ir priemonėmis, pasirenkami būdai ir apimtys, reikalingi tyrimo atlikimui. Tiriama kontroliniai mėginiai. Gauti rezultatai apdorojami statistiniais metodais. Tik po statistinio jų apdorojimo išskirties testais, tyrimų rezultatai naudojami apskaičiuoti verifikavimo charakteristikoms. Nustatytos verifikavimo charakteristikos įvertinamos. Metodas gali būti taikomas pagal paskirtį, jei verifikavimo charakteristikos atitinka numatomam naudojimui ir nustatytiems reikalavimams. Galiausiai įvertinama metodo išplėstinė neapibrėžtis. Tyrimo metodo verifikavimo eigos schema pateikta 3 pav.



3 pav. Tyrimo metodo verifikavimo eigos schema.

Jei verifikavimo charakteristikos, ar nors viena iš jų, netenkina metodo ar kitų norminių dokumentų reikalavimų, tyrimo metodas turi būti peržiūrėtas, pataisytas ir iš naujo verifikuotas.

3.6. Verifikavimo charakteristikų nustatymas ir įvertinimas

3.6.1. Tikslumas

Matavimų rezultatų tikslumas yra tyrimo rezultato ir tikrosios vertės atitikimo artumas. Tikslumas apibūdinamas kaip teisingumas ir glaudumas.

Teisingumas yra artumas tarp mėginio analizės tikrosios vertės ir rezultato, kuris buvo apskaičiuotas ištyrus daug kontrolinių mėginių. Teisingumas išreiškiamas poslinkiu. Jo įvertinimas – tai pagrindinis būdas metodo sistemingsioms paklaidoms nustatyti (1 pav.).

Glaudumo sąvoka apibūdina matavimo rezultatų pakartojamumą ir atkuriamumą. Glaudumo dydis dažniausiai reiškiamas standartiniu nuokrypiu (S) arba santykinio standartinio nuokrypio (SSN).

Standartinis pakartojamumo nuokrypis (S_r) ar santykinis standartinis pakartojamumo nuokrypis ($SSNr$) gaunamas, kai tyrimai atliekami to paties analitiko, toje pačioje laboratorijoje, tais pačiais prietaisais ir reagentais per trumpą laiko tarpą ir tiriant tą patį mėginį. Šiomis sąlygomis dažniausiai tiriamas nestabilus ar trumpai galiojantis kontrolinis mėginys. Toks mėginys gali būti PPM ar natūralus mėginys.

Standartinis atkuriamumo nuokrypis (S_R) arba santykinis standartinis atkuriamumo nuokrypis (SSN_R) gaunamas tiriant kontrolinius mėginius atkuriamumo sąlygomis. Atkuriamumo sąlygos, kai vienas ar visi faktoriai skiriasi: mėginys, metodas, analitikas, reagentai, prietaisai, laboratorija, tyrimo atlikimo laikas. Dažniausiai glaudumui įvertinti kontroliniai mėginiai tiriami skirtingomis dienomis (2 pav.) ir/ar tyrimus atlieka skirtingi analitikai. Glaudumas priklauso tik nuo atsitiktinių paklaidų ir nesusijęs su tikrąja ar priskirtąja matavimo verte (1 pav.).

Pirminiam tikslumo įvertinimui atliekami kontrolinio mėginio tyrimai ir gauti 6-15 (dažniausiai 10) tyrimų rezultatų įvertinami statistiniais išskirties testais. Pakartotinam tikslumo įvertinimui gali būti panaudoti rezultatų patikimumo užtikrinimo duomenys, kurie gauti tiriant kontrolinius mėginius siekiant užtikrinti atliekamų tyrimų kokybę ir mėginių rezultatų patikimumą. 20 kontrolinių mėginių rezultatų taip pat įvertinami statistiniais išskirties testais.

3.6.1.1. Statistiniai išskirties testai

Kontrolinių mėginių tyrimo rezultatai priklauso nuo paklaidų. Didelių atsitiktinių paklaidų sąlygoti rezultatai žymiai skiriasi nuo kitų, sekoje esančių rezultatų. Tokių kontrolinių mėginių tyrimo rezultatų įvertinimui taikomi statistiniai išskirties testai. Taikant šiuos statistinius testus priimame, kad visi gautieji rezultatai pasiskirsto „normaliai“ (pasiskirsto pagal normalųjį pasiskirstymo dėsnį).

Dažniausiai cheminėje analizėje taikomas **Grabso išskirties testas** (G-testas). Juo nustatoma ar gautų kontrolinių mėginių tyrimų / matavimų rezultatų sekoje esančios didžiausia ir mažiausia vertės nėra riktai ar anomaliosios vertės (leidžia atmesti įtartina duomenį).

Palyginimui rezultatai išdėstomi didėjimo tvarka. Variacinėje sekoje esantis didžiausias ir mažiausias tyrimo / matavimo rezultatas patikrinamas G-testu. Tam skaičiuojamas rezultatų vidurkis:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (3.1)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis;
 x_i – atskiro tyrimo / matavimo rezultatas;
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

Standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3.2)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);
 x_i – atskiro tyrimo / matavimo rezultatas;
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

Skaičiuojamos eksperimentinės Grabso kriterijaus vertės didžiausiam (G_{eksp_p}) ir mažiausiam (G_{eksp_1}) rezultatams sekoje:

$$G_{eksp_p} = \frac{x_p - \bar{x}}{S}, \quad (3.3)$$

$$G_{eksp_1} = \frac{\bar{x} - x_1}{S}, \quad (3.4)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);

x_l – mažiausia vertė variacinėje sekoje;

x_p – didžiausia vertė variacinėje sekoje;

S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2).

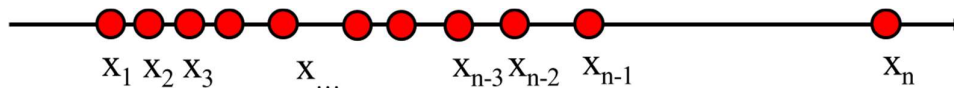
Statistinėje lentelėje, esančioje 1 priede, pasirenkama Grabso testo kritinė vertė G_{krit} (1 % ir 5 % vertės esant atitinkamam tyrimų / matavimų skaičiui n). Palyginamos G_{eksp} (didžiausiai ir mažiausiai vertei) ir G_{krit} vertės:

- Jei $G_{eksp_p} \leq 5 \% G_{krit}$ ir $G_{eksp_l} \leq 5 \% G_{krit}$, tikrinamas dydis laikomas teisingu;
- Jei $1 \% G_{krit} \geq G_{eksp_p} > 5 \% G_{krit}$ ir $1 \% G_{krit} \geq G_{eksp_l} > 5 \% G_{krit}$, tikrinamas dydis laikomas anomalioja verte;
- Jei $G_{eksp_p} > 1 \% G_{krit}$ ir $G_{eksp_l} > 1 \% G_{krit}$, tikrinamas dydis yra statistinis riktas.

Jei tikrinami dydžiai laikomi teisingais, jie neatmetami ir verifikavimo charakteristikos bus skaičiuojamos naudojant visus variacinės sekos kontrolinių mėginių rezultatus.

Jei tikrinamas dydis yra statistinis riktas arba anomalioji vertė, jis atmetamas. Atmetus vieną kontrolinio mėginio rezultatą, esantį variacinėje sekoje, G-testu tikrinamas kitas, šalia buvęs dydis. Tikrinimas atliekamas tol, kol visos variacinės sekos vertės bus laikomos teisingomis. Verifikavimo charakteristikų skaičiavimui naudojami kontrolinių mėginių rezultatai, kurie liko po įvertinimo G-testu.

Kontrolinių mėginių tyrimo / matavimo rezultatų įvertinimui gali būti taikomas **Diksono išskirties testas** (Q-testas). Jis naudojamas ir statistškai patikimiausias, kai duomenų eilutėje (iki 10 duomenų) yra tik vienas labai nukrypęs duomuo. Q-testo negalima taikyti antrą kartą, atmetus tikrintą vertę.



4 pav. Kontrolinių mėginių tyrimo rezultatų variacinė seka, kurioje labiausiai nukrypęs domuo yra didžiausias rezultatas (x_n) sekoje

Palyginimui kontrolinių mėginių rezultatai išdėstomi didėjimo tvarka (4 pav.). Variacinėje sekoje esantis labiausiai nukrypęs tyrimo / matavimo rezultatas patikrinamas Q-testu.

Jei labiausiai nukrypęs nuo kitų – mažiausias dydis, skaičiuojama eksperimentinė Diksono kriterijaus vertė mažiausiam rezultatui sekoje (Q_{eksp_l}):

$$Q_{eksp_l} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}, \quad (3.5)$$

čia x_l – mažiausias domuo sekoje;

x_2 – šalia mažiausio esantis domuo sekoje;

x_n – didžiausias domuo sekoje;

n – tyrimų / matavimų skaičius turi būti iki 10.

Jei labiausiai nukrypęs nuo kitų – didžiausias dydis, skaičiuojama eksperimentinė Diksono kriterijaus vertė didžiausiam rezultatui sekoje (Q_{eksp_p}):

$$Q_{eksp_p} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}, \quad (3.6)$$

čia x_n – didžiausias domuo sekoje;
 x_{n-1} – greta didžiausio esantis domuo sekoje;
 x_1 – mažiausias domuo sekoje;
 n – tyrimų / matavimų skaičius turi būti iki 10.

Jei duomenų eilutėje yra 14-30 rezultatų, mažiausias dydis (labiausiai nukrypęs nuo kitų) tikrinamas apskaičiavus Q_{eksp_1} :

$$Q_{eksp_1} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}, \quad (3.7)$$

Jei labiausiai nukrypęs nuo kitų – didžiausias dydis, skaičiuojamas Q_{eksp_p} :

$$Q_{eksp_p} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}, \quad (3.8)$$

čia x_1 – mažiausias domuo sekoje;
 x_3 – trečias nuo mažiausio esantis domuo sekoje;
 x_{n-2} – trečias nuo didžiausio esantis domuo sekoje;
 x_n – didžiausias domuo sekoje;
 n – tyrimų / matavimų skaičius turi būti 14-30.

Kritinė Diksono kriterijaus vertė (Q_{krit}) randama 2 priedo lentelėje, esant $P = 95 \%$ ir $P = 99 \%$ bei atitinkamam tyrimų / matavimų skaičiui (n).

Q_{eksp} lyginama su 95 % Q_{krit} ir 99 % Q_{krit} :

- Jei $Q_{eksp} < 95 \%$ Q_{krit} , vadinasi labiausiai nukrypęs sekoje domuo nėra atmestinas, toliau atliekami skaičiavimai neatmetus tikrinamo įtartinio rezultato;
- Jei 95% $Q_{krit} < Q_{eksp} < 99 \%$ Q_{krit} , vadinasi labiausiai nukrypęs sekoje domuo papildomai tikrinamas Grabso išskirties testu ir tik tada priimamas sprendimas ar jis laikomas priklausiančiu sekai ar atmetamas;
- Jei $Q_{eksp} > 99 \%$ Q_{krit} , vadinasi labiausiai nukrypęs rezultatas – atmestinas domuo. Toliau atliekami skaičiavimai atmetus įtartiną rezultatą.

Pvz.: Tiriant mikrokristalinės celiuliozės kontrolinį mėginį pagal aprašymą, pateiktą standarte LST EN 872, buvo gauti rezultatai ($n = 7$):

159 mg/l, 153 mg/l, 184 mg/l, 153 mg/l, 156 mg/l, 150 mg/l ir 147 mg/l.

Rezultatai išdėstomi didėjimo tvarka:

147 mg/l, 150 mg/l, 153 mg/l, 153 mg/l, 156 mg/l, 159 mg/l, 184 mg/l.

Variacinėje sekoje labiausiai nukrypęs tyrimo rezultatas – 184 mg/l. Ar šis domuo yra atmestinas, patikrinama Q-testu. Skaičiuojama Q_{eksp_p} didžiausiai vertei (184 mg/l) pagal 3.6 formulę:

$$Q_{eksp_p} = \frac{x_7 - x_6}{x_7 - x_1} = \frac{184 - 159}{184 - 147} = 0,676$$

95 % Q_{krit} ir 99 % Q_{krit} vertės randamos Q-testo 2 priedo lentelėje ($n = 7$):

95 % $Q_{krit} = 0,568$ ir 99 % $Q_{krit} = 0,680$.

Palyginamos Q_{eksp_p} ir Q_{krit} :

Nustatoma, kad $95 \% Q_{krit} < Q_{eksp_p} < 99 \% Q_{krit}$ ($0,568 < 0,676 < 0,680$) vadinasi, rezultatas (184 mg/l) papildomai tikrinamas G-testu ir tik tada priimamas sprendimas ar jis priklauso sekai, ar turi būti atmetas.

Skačiuojamas $\bar{x}$ (3.1), S (3.2) ir G_{eksp_p} didžiausiai vertei (3.3):

$$G_{eksp_p} = \frac{x_p - \bar{x}}{S} = \frac{184 - 157}{12,3} = 2,195$$

Statistinėje G-testo lentelėje, esančioje 1 priede, randama 1 % G_{krit} ir 5 % G_{krit} kai $n = 7$:

1 % $G_{krit} = 2,139$ ir 5 % $G_{krit} = 2,020$.

Palyginamos G_{eksp} ir G_{krit} vertės:

$G_{eksp_p} > 1 \% G_{krit}$ ($2,195 > 2,139$) vadinasi, tikrinamas dydis yra statistinis riktas, todėl jis atmetamas ir toliau atliekami skaičiavimai (metodo tikslumas ir išplėstinė neapibrėžtis) iš likusių ($n = 6$) kontrolinio mėginio rezultatų: 159 mg/l, 153 mg/l, 153 mg/l, 156 mg/l, 150 mg/l ir 147 mg/l.

3.6.1.2. Teisingumas

Teisingumo įvertinimui naudojami rezultatai, gauti ištyrus kontrolinius mėginius ir įvertinus juos statistiniais išskirties testais. Rekomenduojama teisingumo vertinimui naudoti rezultatus, gautus ištyrus PPM ar PM. Jei tokios galimybės nėra, teisingumo vertinimui naudojami rezultatai, gauti ištyrus standartinės medžiagos kontrolinius mėginius. Teisingumas apskaičiuojamas:

$$T = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \cdot 100, \quad (3.9)$$

čia T – teisingumas, %;
 $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);
 μ – kontrolinio mėginio tikroji arba priskirtoji vertė.

Teisingumas gali būti įvertinamas keletu būdų. Jo įvertinimui parenkamas būdas atsižvelgiant į medžiagą, iš kurios pagamintas kontrolinis mėginys bei tyrimo metodo aprašyme ar medžiagos sertifikate turimus duomenis.

1) Teisingumo įvertinimui taikomas **vienos imties dvipusis Stjudento testas** (t-testas) ($P = 95 \% ; f = n - 1$). Taikant t-testą įvertinama, ar nustatytas vidurkis reikšmingai nesiskiria nuo tikrosios / priskirtosios vertės. Iš kontrolinių mėginių tyrimo rezultatų skaičiuojama eksperimentinė Stjudento kriterijaus vertė (t_{eksp}):

$$t_{eksp} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S} \sqrt{n} \quad (3.10)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);
 μ – kontrolinio mėginio tikroji / priskirtoji vertė;
 S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2);
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

Kritinė Stjudento kriterijaus vertė (t_{krit}) randama 3 priede esančioje lentelėje ($P = 95 \% ; f = n - 1$). Palyginamos t_{eksp} ir t_{krit} :

- Jei $t_{eksp} \leq t_{krit}$, nustatytas vidurkis nuo tikrosios / priskirtosios vertės skiriasi nereikšmingai, vadinasi, teisingumas atitinka nustatytus kriterijus;
- Jei $t_{eksp} > t_{krit}$, nustatytas vidurkis nuo tikrosios / priskirtosios vertės skiriasi reikšmingai, teisingumas netenkina nustatytų kriterijų.

2) Teisingumo įvertinimui apskaičiuotas **poslinkis lyginamas su sudėtine standartine neapibrėžtimi** (kvadratinė šaknis iš rezultato ir tikrosios vertės standartinių neapibrėžčių kvadratų sumos):

- Jei $|\bar{x} - \mu| \leq 2\sqrt{u_m^2 + u_{ppm}^2}$, teisingumas atitinka nustatytą kriterijų;
- Jei $|\bar{x} - \mu| > 2\sqrt{u_m^2 + u_{ppm}^2}$, teisingumas netenkina nustatyto kriterijaus.

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);

μ – tikroji kontrolinio mėginio vertė (pateikiama PPM ar PM sertifikate);

u_m – tyrimo rezultato standartinė neapibrėžtis;

u_{ppm} – standartinė neapibrėžtis paimta iš PPM ar PM sertifikato.

3) Teisingumas vertinamas **lyginant poslinkį su dviem standartiniais nuokrypiais** (pakartojamumo arba atkuriamumo) paskaičiuotais iš kontrolinio mėginio tyrimo rezultatų arba su tyrimo metodo aprašyme pateiktais dviem standartiniais nuokrypiais (pakartojamumo arba atkuriamumo):

- Jei $|\bar{x} - \mu| \leq 2S$ arba $|\bar{x} - \mu| \leq 2S_m$, teisingumas tenkina metodo aprašyme ar kituose norminiuose dokumentuose pateiktus reikalavimus;
- Jei $|\bar{x} - \mu| > 2S$ arba $|\bar{x} - \mu| > 2S_m$, teisingumas neatitinka kriterijų, nurodytų tyrimo metodo aprašyme ar kituose norminiuose dokumentuose.

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);

μ – kontrolinio mėginio tikroji / priskirtoji vertė;

S – standartinis nuokrypis (3.2);

S_m – standartinis nuokrypis nurodytas tyrimo metode.

4) Jei tyrimo metode ar kituose norminiuose dokumentuose nėra nustatytų reikalavimų teisingumui įvertinti, **laboratorijoje gali būti nustatoma priimtina teisingumo vertė**.

Pvz.: $T < 15 \%$.

Teisingumas laikomas priimtiniu, kai atitinka nustatytus kriterijus. Jei teisingumas neatitinka nustatytų kriterijų, metodas turi būti peržiūrėtas, pataisytas, o kontrolinio mėginio tyrimai atlikti iš naujo.

3.6.1.3. Glaudumas

Glaudumo įvertinimui naudojami rezultatai, gauti ištyrus kontrolinius mėginius ir įvertinus juos statistiniais išskirties testais (tie patys rezultatai, kurie buvo naudojami teisingumo įvertinimui). Glaudumas apskaičiuojamas:

$$SSN = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100, \quad (3.11)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);

S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2).

Glaudumo įvertinimo būdas pasirenkamas atsižvelgiant į tyrimo metodo aprašyme pateiktus duomenis.

1) Jei tyrimo metodo aprašyme glaudumas ($SSNm$) pateiktas, jis lyginamas su glaudumo, paskaičiuoto laboratorijoje, verte:

- Metodo reikalavimai tenkinami, kai $SSN_R \leq SSN_{Rm}$ arba $SSN_r \leq SSN_{rm}$;
- Nustatytas glaudumas netenkina metodo reiklavimų kai $SSN_R > SSN_{Rm}$ arba $SSN_r > SSN_{rm}$.

čia SSN_R – santykinis standartinis atkuriamumo nuokrypis;
 SSN_r – santykinis standartinis pakartojamumo nuokrypis;
 SSN_{Rm} – tyrimo metodo aprašyme pateiktas santykinis standartinis atkuriamumo nuokrypis;
 SSN_{rm} – tyrimo metodo aprašyme pateiktas santykinis standartinis pakartojamumo nuokrypis.

2) Jei tyrimo metodo aprašyme pateiktas standartinis nuokrypis, glaudumas gali būti įvertintas taikant Chi kvadrato testą (χ^2 testas). Apskaičiuojama eksperimentinė chi kvadrato vertė (χ_{eksp}^2):

$$\chi_{eksp}^2 = \left(\frac{S}{S_m} \right)^2, \quad (3.12)$$

čia S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2);
 S_m – standartinis nuokrypis nurodytas metodo aprašyme (pakartojamumo arba atkuriamumo).

Apskaičiuojama kritinė chi kvadrato vertė (χ_{krit}^2):

$$\chi_{krit}^2 = \frac{\chi_{(n-1);0,95}^2}{n-1}, \quad (3.13)$$

čia $\chi_{(n-1)}^2$ – vertė iš statistinės χ^2 testo 4 priedo lentelės (esant $P = 0,95$ arba $\alpha = 0,05$ ir $f = n - 1$);
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

χ_{eksp}^2 ir χ_{krit}^2 palyginamos:

- Jei $\chi_{eksp}^2 \leq \chi_{krit}^2$, glaudumas atitinka glaudumui, nurodytam metode.
- Jei $\chi_{eksp}^2 > \chi_{krit}^2$, glaudumas neatitinka glaudumui, nurodytam metode.

Glaudumas laikomas priimtinu, kai atitinka nustatytą kriterijų. Jei glaudumas neatitinka nustatytų kriterijų, metodas turi būti peržiūrėtas, pataisytas, o kontrolinio mėginio tyrimai atlikti iš naujo.

3.6.2. Aptikimo riba ir nustatymo riba

Aptikimo riba (AR) yra mažiausia analitės koncentracija, kuriai esant, pagal tam tikrą statistinį patikimumą, galima aptikti analizę. Aptikimo riba nustatoma, siekiant įvertinti taikomą analizės metodą.

Nustatymo riba (NR) yra mažiausia analitės koncentracija, kuri gali būti nustatoma priimtinu teisingumu ir glaudumu.

Tarp aptikimo ribos ir nustatymo ribos paprastai susidaro pilkoji zona, kuomet įmanoma patvirtinti, jog analizė yra, tačiau kiekybinė jos išraiška yra per daug nepatikima ir turi žymiai didesnę neapibrėžtį, negu nurodoma analizei keliamuose reikalavimuose.

Tyrimo metodo *AR* ir *NR* įvertinimui naudojamos mažiausios koncentracijos, kurios duoda signalą, kontroliniai mėginiai, pagaminti iš PPM, PM, standartinės medžiagos arba natūralūs mėginiai.

Mažiausia nustatoma koncentracija įprastai yra nurodoma standartizuoto metodo tyrimo aprašyme. Jei tyrimo metodo aprašyme mažiausia nustatoma koncentracija nenurodyta, *AR* ir *NR* apskaičiavimui gali būti pasirenkama mažiausia tirpalo koncentracija iš kalibravimo kreivės. *AR* ir *NR* nustatymui gali būti tiriami ir tuštieji mėginiai.

Mažiausios koncentracijos mėginių tyrimas atliekamas pagal metodo aprašymą. Rekomenduojama tyrimą atlikti atkuriamumo sąlygomis (skirtingomis dienomis). Jei mėginys yra nestabilus, trumpo galiojimo arba nėra galimybės atlikti tyrimo atkuriamumo sąlygomis, tyrimai atliekami pakartojamumo sąlygomis (PPM ir natūralus mėginys).

Iš gautų 6 – 15 (dažniausiai 10) tyrimo rezultatų apskaičiuojamas standartinis nuokrypis (3.2). **Nustatoma *AR*.** Jei pagal tyrimo metodo aprašymą neatliekama tuščiojo mėginio korekcija, *AR* skaičiuojama:

$$AR = 3 \cdot S, \quad (3.14)$$

Jei pagal metodo reikalavimus atliekama tuščiojo mėginio korekcija, arba *AR* nustatoma iš tuščiojo mėginio tyrimo rezultatų, *AR* skaičiuojama:

$$AR = 0 + 3 \cdot S, \quad (3.15)$$

čia S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2);
 0 – tuščiojo mėginio tyrimų vidurkis (3.1).

Nustatyta *AR* turi tenkinti metodo aprašyme pateiktus ir/ar normatyviniuose dokumentuose keliamus reikalavimus tyrimų metodui ar paskirčiai. Įprastai, nustatyta *AR* turėtų būti mažesnė nei 10 % nuo žemiausios koncentracijos, kurią norima kontroliuoti arba stebėti.

Ištyrus mažiausios koncentracijos mėginį (PPM, PM ar pagamintą iš standartinės medžiagos) pakartojamumo ar atkuriamumo sąlygomis, ***NR* skaičiuojama:**

$$NR = 5 \dots 10 \cdot S, \quad (3.16)$$

Jei pagal tyrimo metodo aprašymą atliekama tuščiojo mėginio korekcija ar *NR* skaičiuojama iš rezultatų, gautų ištyrus tuščiąjį mėginį:

$$NR = 0 + 5 \dots 10 \cdot S, \quad (3.17)$$

čia S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2);
 0 – tuščiojo mėginio tyrimų vidurkis (3.1);
 $5 \dots 10$ – dažniausiai parenkama kriterijaus vertė 10 (priklausomai nuo metodo taikymo, gali būti kriterijaus vertė 5 ir 6).

Tiriant natūralų mėginį, kurio koncentracija yra arti metodo nustatymo ribos (*NR_m*) ir neatliekama tuščiojo mėginio korekcija, *NR* skaičiuojama:

$$NR = t_{0,95(f)} \cdot 2 \cdot S_r, \quad (3.18)$$

Kai atliekama tuščiojo mėginio korekcija, *NR* nustatoma pagal formulę:

$$NR = t_{0,95(f)} \cdot 2 \cdot S_r \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}, \quad (3.19)$$

čia S_r – standartinis pakartojamumo nuokrypis (3.2);
 n – tyrimų / matavimų skaičius;
 $t_{0,95(f)}$ – Stjudento t-kriterijaus vertė iš statistinės t-testo lentelės esančios 3 priede ($P = 95\%$; $f = n - 1$).

Nustatyta NR gali būti vertinama vienu iš galimų būdų. Pirmiausiai ji turi tenkinti metodo aprašyme pateiktus keliamus reikalavimus tyrimų metodui ar paskirčiai. Reikalavimai tenkinami, kai $NR \leq NR_m$.

Nustatyta NR gali būti vertinama pagal kituose norminiuose dokumentuose nustatytus reikalavimus. **Pvz.:** pagal LR Aplinkos ministro įsakymą „Dėl vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomiems metodams ir vandens stebėsenai (monitoringui) keliamų reikalavimų aprašo patvirtinimo“ 2010-10-05 Nr. D1-844, II skyrius „vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomi metodai ir jų veiksmingumo kriterijai“, 5 skyrius „visų taikomų analizės metodų veiksmingumo kriterijai turi būti grindžiami <...> ir kiekybinio įvertinimo riba (NR), kuri yra lygi 30 % atitinkamuose aplinkos kokybės standartuose nurodytos vertės arba yra už ją mažesnė.“

Tarkim, paviršinio vandens (upių) geros ekologinės būklės rodiklio pagal nitratus vertė yra 2,3 mg/l. NR 30 % vertė bus $(2,3 \cdot 30) / 100 = 0,69$. Vadinasi, nitratų nustatymo paviršiniame vandenyje nustatyta NR tenkins norminiuose dokumentuose pateiktus reikalavimus, jei bus mažesnė arba lygi 0,69 mg/l ($NR \leq 0,69 \text{ mg/l NO}_3^-$).

Jei AR ir NR neatitinka reikalavimų, jos turi būti įvertintos iš naujo.

Kiekvienai matricai AR ir NR vertinamos atskirai. Pvz.: 2021 metais aplinkosaugos laboratorijoje, pagal LAND 83-2006 pateiktą metodiką, nustatyta cheminio deguonies suvartojimo paviršiniame vandenyje $NR = 10 \text{ mg/l}$ ir nuotekose $NR = 30 \text{ mg/l}$.

4. Išplėstinė neapibrėžtis

4.1. Tyrimo metodo išplėstinė neapibrėžtis

Kiekvienas tyrimo rezultatas priklauso nuo atsitiktinių paklaidų. Sistemingosios paklaidos neturi būti įtraukiamos į neapibrėžties skaičiavimus, jos turi būti pataisytos iki skaičiavimų. Tai atliekama metodo verifikavimo metu.

Metodo išplėstinė neapibrėžtis vertinama verifikavus tyrimo metodą. Kiekvienos srities (chemijos, aplinkos, maisto laboratorijos ir pan.) neapibrėžties įvertinimas pateikiamas skirtinguose vadovuose. Dažniausiai jos įvertinimui taikomi A ir B modeliai. Šiame skyriuje bus aprašomas A tipo neapibrėžties vertinimo modelis, kuris reikalauja mažiau laiko, materialinių sąnaudų ir pateikia bendrą vaizdą per visą analizės grandinę, kuri susideda iš daugelio sandų, praktiškai sunkiai atskirai įvertinamų cheminėje analizėje.

Metodo išplėstinės neapibrėžties įvertinimui naudojami tie patys kontrolinių mėginių tyrimų rezultatai, kurie buvo naudojami metodo tikslumo nustatymui.

Metodo išplėstinė neapibrėžtis (U) gaunama padauginus standartinę neapibrėžtį iš aprėpties daugiklio:

$$U = k \cdot u \cdot c, \quad (4.1)$$

čia k – aprėpties daugiklis lygus 2 esant normaliajam skirstiniui ir $P = 95 \%$;
 u – standartinė neapibrėžtis;
 c – analizės rezultatas (įprastai koncentracija).

Standartinė neapibrėžtis apskaičiuojama:

$$u = \frac{s}{\bar{x}}, \quad (4.2)$$

čia S – standartinis nuokrypis (pakartojamumo arba atkuriamumo) (3.2);
 $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1).

Gauti metodo išplėstinės neapibrėžties įverčiai labai maži, kai tiriami iš kontrolinės medžiagos pagaminti mėginiai. Per maži įverčiai gaunami tiriant PPM ir PM. Dideli įverčiai gaunami išplėstinės neapibrėžties skaičiavimams naudojant natūralių mėginių tyrimo rezultatus.

Taip pat jos dydis priklauso nuo to, kokiomis sąlygomis (pakartojamumo ar atkuriamumo) buvo gauti kontrolinių mėginių tyrimo rezultatai. Išplėstinė metodo neapibrėžtis, nustatyta pakartojamumo sąlygomis, bus mažesnė, palyginus su neapibrėžtimi, nustatyta atkuriamumo sąlygomis.

Metodo išplėstinė neapibrėžtis turi tenkinti metodo ar kitų norminių dokumentų reikalavimus. **Pvz.:** pagal LR Aplinkos ministro įsakymą „Dėl vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomiems metodams ir vandens stebėsenai (monitoringui) keliamų reikalavimų aprašo patvirtinimo“ 2010-10-05 Nr. D1-844, II sk. „vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomi metodai ir jų veiksmingumo kriterijai“, 5 sk. „visų taikomų analizės metodų veiksmingumo kriterijai turi būti grindžiami 50 % arba mažesne matavimo neapibrėžtimi ($k = 2$), apskaičiuota pagal atitinkamus aplinkos kokybės standartus <...>“.

Tarkim, paviršinio vandens (upių) geros ekologinės būklės rodiklio pagal nitratus vertė yra 2,3 mg/l. U 50 % vertė bus $(2,3 \cdot 50) / 100 = 1,15$. Vadinas, nitratų nustatymo paviršiniame vandenyje metodo išplėstinė neapibrėžtis tenkins norminiuose dokumentuose pateiktus reikalavimus, jei bus mažesnė arba lygi 1,15 mg/l ($U \leq 1,15 \text{ mg/l NO}_3^-$).

Kartą įvertinus išplėstinę neapibrėžtį konkrečiam tam tikroje laboratorijoje taikomam metodui, tą patį įvertį galima taikyti vėlesniems rezultatams, kurie gaunami taikant tą patį metodą toje pačioje laboratorijoje. Ji įvertinama iš naujo pasikeitus tyrimo metodui, prietaisui, analitikui, po prietaiso remonto arba pasikeitus bet kokiems kitiems veiksniams, turintiems įtakos neapibrėžties įvertinimui.

4.2. Tyrimo rezultato išplėstinė neapibrėžtis

Kiekvienas tyrimo rezultatas (A) pateikiamas su išplėstine neapibrėžtimi:

$$A \pm U$$

Neapibrėžties skaitinė vertė turi turėti daugiausiai du reikšminius skaitmenis arba atitikti rezultato reikšminių skaitmenų kiekį.

Pvz.: Tyrimo metodo LST EN 872 „Vandens kokybė. Skendinčių medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas“ nustatyta metodo išplėstinė neapibrėžtis yra:

$$U = 0,1 \cdot c$$

Laboratorijoje tiriami mėginiai, kuriuose nustatoma skendinčių medžiagų koncentracija. Rezultatas pateikiamas su išplėstine neapibrėžtimi. Tarkime, į laboratoriją atvežti keturi mėginiai. Juose nustatyta skendinčių medžiagų koncentracija:

220 mg/l;
21 mg/l;
9,8 mg/l;
0,79 mg/l.

Tyrimo rezultato išplėstinė neapibrėžtis apskaičiuojama:

$$U = 0,1 \cdot 220 = 22;$$
$$U = 0,1 \cdot 21 = 2,1;$$
$$U = 0,1 \cdot 9,8 = 0,98;$$
$$U = 0,1 \cdot 0,79 = 0,079.$$

Skendinčių medžiagų rezultatai su išplėstinė neapibrėžtimi, pateikiami užsakovui:

220 ± 22 mg/l;
 21 ± 2 mg/l;
 $9,8 \pm 1,0$ mg/l;
 $0,79 \pm 0,08$ mg/l.

Nustatyta metodo išplėstinė neapibrėžtis taikoma, kol bus įvertinta iš naujo.

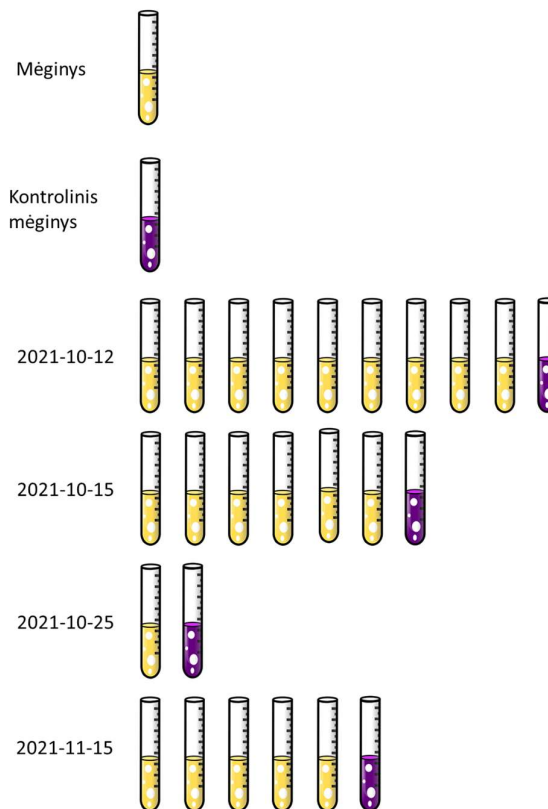
5. Vidinis rezultatų patikimumo užtikrinimas

5.1. Kontroliniai mėginiai ir tyrimų dažnis

Rezultatų patikimumo užtikrinimo tikslas – įsitikinti, kad atliekanti tyrimus laboratorija gali užtikrinti aukštą tyrimų kokybės lygį. Tam turi būti atliekamas nuolatinis, kritinis analizės metodų ir darbo tvarkos įvertinimas. Svarbiausia kokybės kontrolės priemonė – kontrolinių diagramų sudarymas.

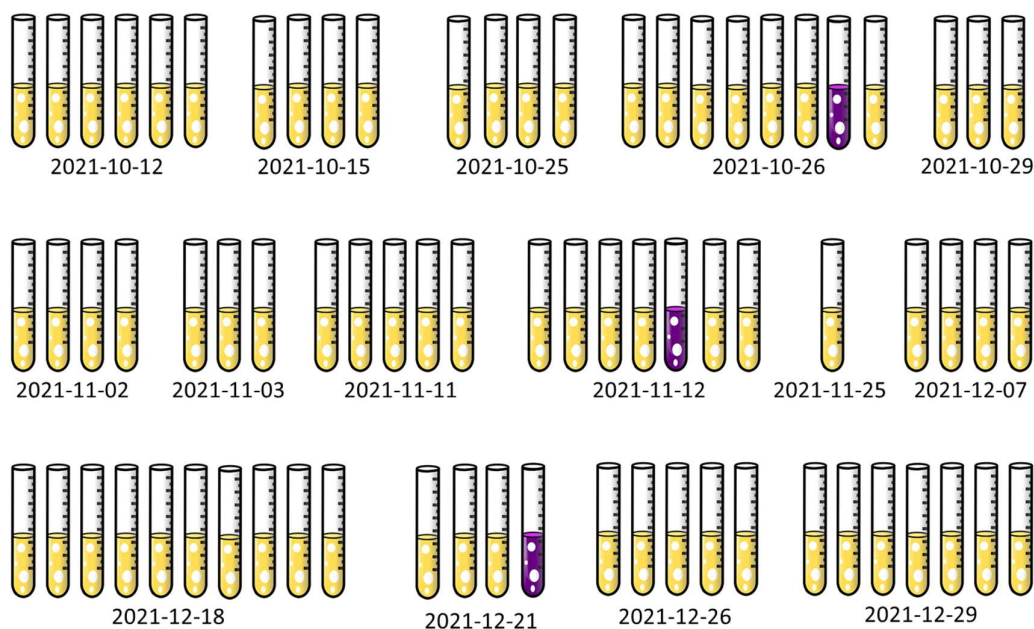
Atliekant tyrimus, turi būti atliekama ir mėginių tyrimų rezultatų kokybės stebėseną. Ši stebėseną yra planuojama ir analizuojama. Planavimas apima kontrolinių mėginių ir kontrolinių diagramų parinkimą, kontrolinių mėginių tyrimo dažnio nustatymą. Kontrolei dažniausiai naudojami mėginiai, pagaminti iš standartinės medžiagos bei natūralūs mėginiai. Rečiau naudojamos PPM ir PM. Medžiaga, iš kurios gaminamas kontrolinis mėginys bei kontrolinio mėginio koncentracija įprastai yra nurodyta tyrimo metodo aprašyme. Jei tyrimo metode kontrolinio mėginio koncentracija nenurodyta, ji parenkama tokia, kokia dažniausiai pasitaiko analizuojant tiriamuosius mėginius arba artima didžiausioms leistinoms koncentracijoms. Jeigu analizės metu kartu su koncentracija padidėja ir standartinis nuokrypis (nustatytas laboratorijoje arba pateiktas tyrimo metodo aprašyme), reiktų tirti du kontrolinius mėginius, kurių koncentracija artima metodo apatinei ir viršutinei riboms.

Kontroliniai mėginiai visada tiriami kartu su tiriamaisiais mėginiais, kaip nurodyta tyrimo metodo aprašyme (išskyrus atvejus, kai kontrolinė diagrama sudaroma pirmą kartą). Jei tyrimo metode nenurodytas kontrolinių mėginių tyrimo dažnis ir natūralūs mėginiai analizuojami retai, rezultatų patikimumo užtikrinimas atliekamas **su kiekviena mėginių serija**, tiriant kontrolinį mėginį tiriamųjų mėginių serijos pabaigoje (5 pav.).



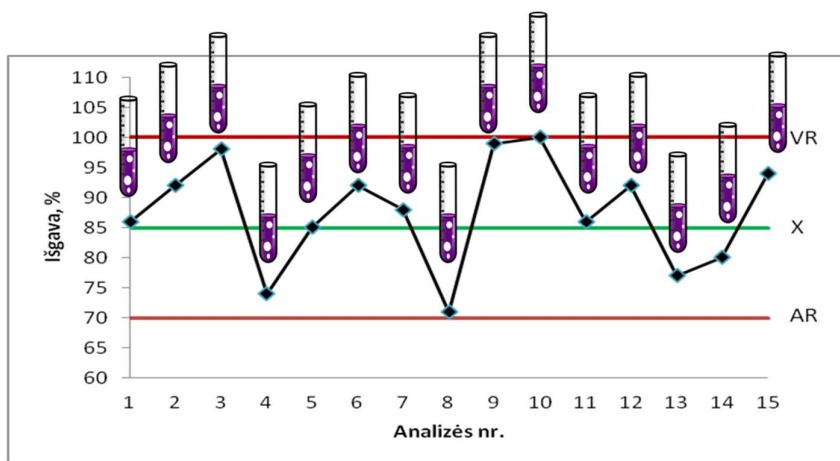
5 pav. Kontrolinio mėginio tyrimas kartu su mėginių serija

Jei tiriamieji mėginiai analizuojami dažnai, rezultatų patikimumo užtikrinimui gali būti skiriama **ne mažiau kaip 5 % atliekamų tyrimų** t.y. kas 20 mėginių tiriamas kontrolinis mėginys (6 pav.).



6 pav. Kas dvidešimt mėginių tiriamas kontrolinis mėginys

Kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas atidedamas **kontrolinėje diagramoje** (7 pav.) ir nedelsiant vertinamas. Jei nustatoma, kad yra tenkinami kokybės kriterijai (5.3 sk.), vadinasi procesas yra kontroliuojamas ir analizuojamų mėginių serijos tyrimų rezultatai yra patikimi. Jei nustatoma, kad stebėsenos duomenų analizės rezultatai neatitinka nustatytų kriterijų (5.3 sk.), turi būti imtasi atitinkamų veiksmų, kad nebūtų pateikti neteisingi tiriamųjų mėginių rezultatai užsakovams.



7 pav. Kontrolinėje diagramoje atidėti kontrolinių mėginių tyrimo rezultatai

Konkrečiai kontrolės formai taikomas tam tikras diagramos tipas. Tinkamai pasirinkus kontrolines diagramas, galima kontroliuoti tiek atsitiktines, tiek sistemingas paklaidas, įvertinti, ar jos neviršija nustatytų ribų.

5.2. Kontrolinių diagramų parinkimas, sudarymas ir taikymas

Kontrolinės diagramos skirtos nustatyti ar tyrimo procesas kontroliuojamas, ar tenkinami kokybės kriterijai, įvertinamos sistemingosios ir atsitiktinės paklaidos. Jei diagramoje atidėti kontrolinių mėginių tyrimo rezultatai viršija nustatytas ribas, iš karto imamas atitinkamų priemonių nustatyti neatitikties šaltinius ir juos pašalinti.

Kontrolinė diagrama sudaroma koordinačių sistemoje, ordinatėje atidedant kontrolinių mėginių tyrimo rezultatus, o abscisėje – analizės atlikimo eilės numerį arba datą. Vidiniam tyrimo rezultatų patikimumo valdymui taikomos šios kontrolinės diagramos:

- vidurkio kontrolinė diagrama (x-diagrama),
- svyravimų/skirtumų kontrolinė diagrama (R-diagrama ir $r\%$ -diagrama),
- atgavimo kontrolinė diagrama (D-diagrama),
- išgavos (*IS*) diagrama.

Pirminis kontrolinės diagramos sudarymas atliekamas pirmą kartą verifikavus cheminį tyrimo metodą. Pirminiam kontrolinės diagramos sudarymui rekomenduojama surinkti mažiausiai 10 tyrimo rezultatų, gautų tiriant kontrolinius mėginius atkuriamumo sąlygomis (per kelias savaites), nepriklausomai nuo tiriamųjų mėginių būvimo. Iš surinktų rezultatų apskaičiuojamos kontrolinės diagramos ribos ir nubrėžiama kontrolinė diagrama joje atidedant gautus rezultatus. Jei kuri vertė atsiduria už kontrolinės ar išpėjamosios ribos, ji atmetama ir kontrolinių ribų skaičiavimai atliekami iš naujo. Jei visos vertės tinkamos, t.y. nei viena vertė neatsiduria už kontrolinių ir išpėjamųjų ribų, toliau kontrolinė diagrama įvertinama statistiniais metodais ir taikoma darbe rezultatų patikimumo užtikrinimui.

Kontrolinės diagramos **ribas rekomenduojama perskaičiuoti** kiekvienais metais iš atliktų paskutinių 20 kontrolinių tyrimų, jei, jas įvertinus statistiniais metodais, nustatomas reikšmingas skirtumas. Jei kontrolinių diagramų statistinis įvertinimas yra nereikšmingas, kontrolinės ribos paliekamos iki kito kontrolinės diagramos statistinio vertinimo.

Jei tyrimo metodo aprašyme yra nurodyta, koks turėtų būti kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas ir/ar kontrolinės ribos, kontrolinių diagramų ribos taikomos tokios, kokios nurodytos aprašyme ir nėra perskaičiuojamos ar vertinamos statistiškai (fiksotos ribos).

Minimaliam rezultatų patikimumo užtikrinimui užtenka taikyti X-diagramą. Taip nustatomos atsitiktinės ir sistemingosios paklaidos bei stebima, kaip pasiskirsto skirtingų analizių serijų rezultatai (atkuriamumas).

Siekiant stebėti rezultatų pasiskirstymą vienoje ir toje pačioje analizių serijoje (pakartojamumas), kontrolė papildoma taikant R-diagramą arba $r\%$ -diagramą.

D-diagrama ir išgavos kontrolė atliekama jei to reikalauja tyrimo metodas.

Tuščiųjų mėginių tyrimo rezultatų kontrolė gali būti atliekama taikant kontrolines diagramas (jei reikalauja tyrimo metodas). Tokiu būdu tikrinamas reagentų grynumas, tyrimo sąlygų tinkamumas, įrangos ir laboratorinių indų švarumas.

Kontrolinės diagramos pasirinkimas priklauso nuo kontrolinio mėginio, lygiagrečių tyrimų skaičiaus, mėginio matricos (pvz.: nuotekos, paviršinis ar geriamasis vanduo), tyrimo metodo reikalavimų ir kt. Norint gauti daugiau informacijos tyrimų kontrolei, naudojamos kelių tipų kontrolinės diagramos. Pagrindiniai jų parinkimo principai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Kontrolinės diagramos parinkimo pagrindiniai principai

Kontrolinis mėginys	Kontrolinio mėginio tyrimų skaičius	Kontrolinė diagrama	Pastabos
PPM, PM, pagamintas iš standartinės medžiagos	1	X-diagrama	Įvertinamas atkuriamumas, sistemingosios ir atsitiktinės paklaidos. Kiekvienai matricai taikoma atskira kontrolinė diagrama.
PPM, PM, pagamintas iš standartinės medžiagos	2	X-diagrama R-diagrama	Įvertinamas atkuriamumas ir pakartojamumas, sistemingosios ir atsitiktinės paklaidos. Kiekvienai matricai taikoma atskira kontrolinė diagrama.
PPM, PM, pagamintas iš standartinės medžiagos	1	IS-diagrama	Įvertinama išgava. Jos ribos dažniausiai nurodomos tyrimo metodo aprašyme.
Tiriamasis mėginys Tiriamasis mėginys su priedu	1	D-diagrama	Įvertinamos sistemingosios ir atsitiktinės paklaidos, trukdžių poveikis tyrimo rezultatui. Kiekvienai matricai taikoma atskira kontrolinė diagrama.
Tiriamasis mėginys	2	r%-diagrama	Įvertinamas pakartojamumas, homogeniškumas, atsitiktinės ir sistemingosios paklaidos. Kiekvienai matricai taikoma atskira kontrolinė diagrama.
Tuštieji mėginiai	1	X-diagrama	Kontrolinės diagramos taikomos, jei tyrimo metodo aprašyme yra reikalavimas tirti tuščiuosius mėginius sistemingųjų paklaidų kontrolei, reagentų, indų ir matavimo sistemų taršos įvertinimui ar pan.
Tuštieji mėginiai	2	X-diagrama R-diagrama	Kontrolinės diagramos taikomos, jei tyrimo metodo aprašyme yra reikalavimas tirti tuščiuosius mėginius sistemingųjų paklaidų kontrolei, reagentų, indų ir matavimo sistemų taršos įvertinimui ar pan.

Kontrolinių diagramų ribos gali būti iš anksto nustatytos teisės aktuose (tikslinės), tyrimo metode (fiksuotos) bei nustatomos iš kontrolinių mėginių rezultatų (statistinės). Toliau bus aprašomas kontrolinių diagramų sudarymas, remiantis kontrolinių mėginių tyrimo rezultatais.

5.2.1. Vidurkio kontrolinė diagrama, X-diagrama

Vidurkio kontrolinė diagrama (X-diagrama) – parodo gautų rezultatų išsidėstymą šalia kontrolinio mėginio vidutinės ir tikrosios ar priskirtosios vertės, kuri priklauso nuo atsitiktinių paklaidų. Stebint kontrolinio mėginio rezultatų išsidėstymą diagramoje, nustatomos ir sistemingosios paklaidos.

X-diagrama naudojama, kai rezultatų patikimumui kontroliuoti tiriamas vienas ar du lygiagretūs kontroliniai mėginiai. Ji sudaroma ordinatėje atidedant koncentraciją, abscisėje – analizės laiką arba analizės eilės numerį. Ordinačių ašyje pažymimos ir lygiagrečiai abscisių ašiai brėžiamos paskaičiuotos ribos. Vidurio linija – kontrolinio mėginio tikroji ar priskirtoji vertė ir paskaičiuotas vidurkis.

Kontrolinės diagramos ribos skaičiuojamos (kai nustatyta dažniu tiriamas kontrolinis mėginys ir gaunamas **vienas kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas**):

Viršutinė kontrolinė riba (*VKR*):

$$VKR = \bar{x} + 3S, \quad (5.1)$$

Viršutinė įspėjamoji riba (*VIR*):

$$VIR = \bar{x} + 2S, \quad (5.2)$$

Vidurio linija (*VL*) atitinka rezultatų vidurkį $\bar{x}$ ar/ir priskirtąją vertę μ ,

Apatinė įspėjamoji riba (*AIR*):

$$AIR = \bar{x} - 2S, \quad (5.3)$$

Apatinė kontrolinė riba (*AKR*):

$$AKR = \bar{x} - 3S, \quad (5.4)$$

Čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);
 S – standartinis nuokrypis (3.2).

Kontrolinės diagramos ribos skaičiuojamos (kai nustatyta dažniu atliekami kontrolinio mėginio **du lygiagretūs tyrimai**):

Viršutinė kontrolinė riba (*VKR*):

$$VKR = \bar{x} + \frac{3}{\sqrt{m}}S, \quad (5.5)$$

Viršutinė įspėjamoji riba (*VIR*):

$$VIR = \bar{x} + \frac{2}{\sqrt{m}}S, \quad (5.6)$$

Vidurio linija (*VL*) atitinka rezultatų vidurkį $\bar{x}$ ar/ir priskirtąją vertę μ ,

Apatinė įspėjamoji riba (*AIR*):

$$AIR = \bar{x} - \frac{2}{\sqrt{m}}S, \quad (5.7)$$

Apatinė kontrolinė riba (AKR):

$$AIR = \bar{x} - \frac{3}{\sqrt{m}}S, \quad (5.8)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dublitatų skaičius);
 S – standartinis nuokrypis (3.2).

Sudaryta kontrolinė diagrama, prieš taikant darbe, **įvertinama Stjudento testu** (t-testu) **ir Fišerio testu** (F-testu). t-testu įvertinama ar yra sistemingoji paklaida. Taikomas vienos imties dvipusis t-testas ($P = 95\%$; $f = n - 1$). Paskaičiuojama iš eksperimentinių duomenų t_{eksp} :

$$t_{eksp} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_R} \sqrt{n} \quad (5.9)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (3.1);
 μ – kontrolinio mėginio tikroji / priskirtoji vertė;
 S_R – standartinis atkuriamumo nuokrypis (3.2);
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

t_{krit} vertė surandama 3 priede esančioje lentelėje ($P = 95\%$; $f = n - 1$).

Palyginamos t_{eksp} ir t_{krit} :

- Jei $t_{eksp} \leq t_{krit}$, sistemingosios paklaidos nėra;
- Jei $t_{eksp} > t_{krit}$, yra sistemingoji paklaida.

Dviejų analizių serijų standartinių nuokrypių (S_1 ir S_2) įvertinimas (t. y. ar žymios atsitiktinės paklaidos) atliekamas F-testu. X-kontrolinės diagramos įvertinimui F-testu palyginami standartinis nuokrypis, paskaičiuotas iš kontrolinio mėginio rezultatų, kurie buvo naudojami sudaryti prieš tai buvusiai kontrolinei diagramai ir standartinis nuokrypis, kuris paskaičiuotas iš kontrolinio mėginio rezultatų, panaudotų sudaryti naujai kontrolinei diagramai. Gauta didesnė standartinio nuokrypio vertė pažymima S_1 , o gauta mažesnė standartinio nuokrypio vertė – S_2 . Apskaičiuojama Fišerio kriterijaus eksperimentinė vertė (F_{eksp}):

$$F_{eksp} = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \quad (5.10)$$

čia S_1 – pirmosios imties standartinis nuokrypis (3.2);
 S_2 – antrosios imties standartinis nuokrypis (3.2);
 visada $S_1 > S_2$.

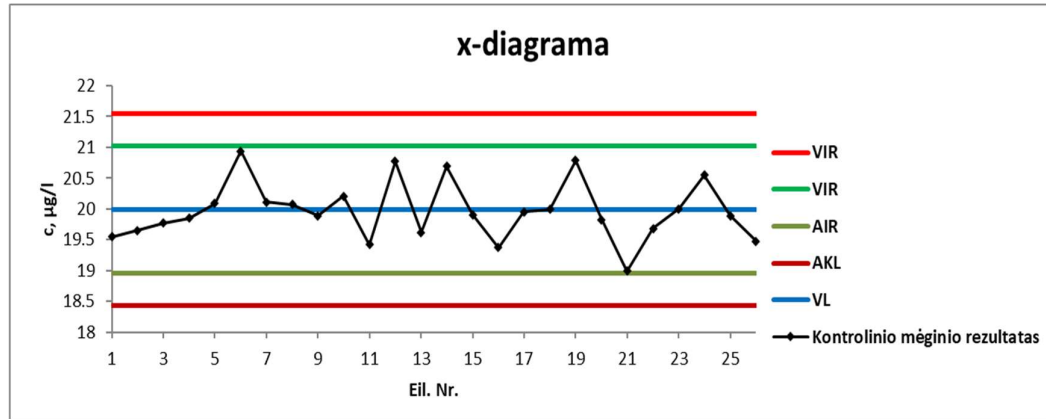
F_{eksp} palyginama su Fišerio kriterijaus kritine verte (F_{krit}), kuri pasirenkama iš 5 priedo statistinės lentelės esant $P = 0,95$ ir laisvės laipsnių skaičiui $f_1 = n_1 - 1$ ir $f_2 = n_2 - 1$.

Čia n_1 – imties su didesniąja dispersija (didesniu standartiniu nuokrypiu) elementų skaičius;
 n_2 – su mažesniąja dispersija (mažesniu standartiniu nuokrypiu) elementų skaičius.

Palyginamos F_{eksp} ir F_{krit} vertės:

- Jei $F_{eksp} < F_{krit}$, dviejų serijų standartiniai nuokrypiai skiriasi nereikšmingai, atsitiktinės pakaidos pakitimų nėra;
- Jei $F_{eksp} \geq F_{krit}$, dviejų serijų standartiniai nuokrypiai skiriasi reikšmingai, žymios atsitiktinės pakaidos.

Kontrolinė diagrama gali būti taikoma darbe, kai sistemingosios paklaidos nėra, o atsitiktinės paklaidos yra panašaus dydžio. Jei įvertinimas statistiniais testais parodo reikšmingą skirtumą, kontrolinės diagramos ribos vertinamos iš naujo, nustačius nukrypimų priežastis. 8 pav. pateiktas X-diagramos pavyzdys.



8 pav. Vidurkio kontrolinė diagrama

5.2.2. Svyravimų kontrolinė diagrama, R-diagrama

R-diagrama (svyravimų kontrolinė diagrama) – remiasi skirtumu tarp dviejų lygiagrečių kontrolinio mėginio analizės rezultatų. Ši diagrama sudaroma, jei atliekami kiekvieno tyrimo 2 pakartojimai (pvz.: taikoma spektriniais tyrimų metodams). Ordinatėje atidedamas skirtumas tarp dviejų lygiagrečių kontrolinio mėginio rezultatų (iš didesnės vertės atimama mažesnė), abscisėje – kartojimų analizės laikas arba analizės eilės numeris. Ordinačių ašyje pažymimos ir lygiagrečiai abscisių ašiai brėžiamos paskaičiuotos ribos.

R-diagrama taikoma atsitiktinių paklaidų ir pakartojamumo (vienos serijos rezultatų pasiskirstymo) kontrolei. 9 pav. pateiktas R-diagramos pavyzdys. Kontrolinės R-diagramos ribos apskaičiuojamos:

Surinkus nurodytą rezultatų skaičių, skaičiuojamas rezultatų vidurkis:

$$\bar{x} = \frac{\sum(x_{max} - x_{min})}{m}, \quad (5.11)$$

čia x_{max} – lygiagrečių tyrimų didesnė vertė;
 x_{min} – lygiagrečių tyrimų mažesnė vertė;
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dublitatų skaičius).

Standartinis nuokrypis:

$$S = \frac{\bar{x}}{1,128}, \quad (5.12)$$

čia $\bar{x}$ – rezultatų vidurkis (5.11);
1,128 – faktorius, paimtas iš 2 lentelės, esant 2 lygiagrečiams kontrolinio mėginio tyrimams.

Viršutinė kontrolinė riba (VKR):

$$VKR = 3,686 \cdot S, \quad (5.13)$$

Viršutinė įspėjamoji riba (VIR):

$$VIR = 2,833 \cdot S, \quad (5.14)$$

čia S – standartinis nuokrypis (5.12);
2,833 ir 3,686 faktoriai, paimti iš 2 lentelės, esant kontrolinio mėginio pakartojimų skaičiui 2.

Vidurio linija VL – rezultatų vidurkis (5.11).

Apatinės diagramos ribos lygios 0.

2 lentelė. Faktorių, R-kontrolinės diagramos ribų paskaičiavimui, parinkimas

Kontrolinio mėginio pakartojimų skaičius	Standartinis nuokrypis (S)	Vidurio linija (VL)	Viršutinė įspėjamoji riba (VIR)	Viršutinė kontrolinė riba (VKR)
	$\bar{x}/d_2$	$d_2 \cdot S$	$D^2 \cdot S$, kur $D = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$	$D_2 \cdot S$
2	$\bar{x}/1,128$	$1,128 \cdot S$	$2,833 \cdot S$	$3,686 \cdot S$
3	$\bar{x}/1,693$	$1,693 \cdot S$	$3,470 \cdot S$	$4,358 \cdot S$
4	$\bar{x}/2,059$	$2,059 \cdot S$	$3,818 \cdot S$	$4,698 \cdot S$

$\bar{x}$ – rezultatų vidurkis, d_2 ir D_2 – faktoriai.

Sudaryta kontrolinė diagrama, prieš taikant darbe, **įvertinama t-testu ir F-testu**. Pritaikius t-testą galima nustatyti ar vidutinė skirtumų vertė yra ne 0 (nuokrypis nuo 0 nėra statistiškai reikšmingas). Apskaičiuojamas dublikatų skirtumas (iš gautosios pirmos vertės atimama antroji vertė):

$$d_i = (x_1 - x_2), \quad (5.15)$$

čia x_1 – dublikato pirmoji vertė;
 x_2 – dublikato antroji vertė.

Vidutinė skirtumų vertė:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{m}, \quad (5.16)$$

čia d_i – dublikatų skirtumas (5.15);
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dublitatų skaičius).

Skirtumų standartinis nuokrypis:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{m-1}}, \quad (5.17)$$

čia d_i – dublikatų skirtumas (5.15);
 $\bar{d}$ – vidutinė skirtumų vertė (5.16);
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dublitatų skaičius).

Apskaičiuojama t_{eksp} :

$$t_{eksp} = \frac{|\bar{d}|}{S} \sqrt{m}, \quad (5.18)$$

čia $\bar{d}$ – vidutinė skirtumų vertė (5.16);
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dublitatų skaičius);
 S – skirtumų standartinis nuokrypis (5.17).

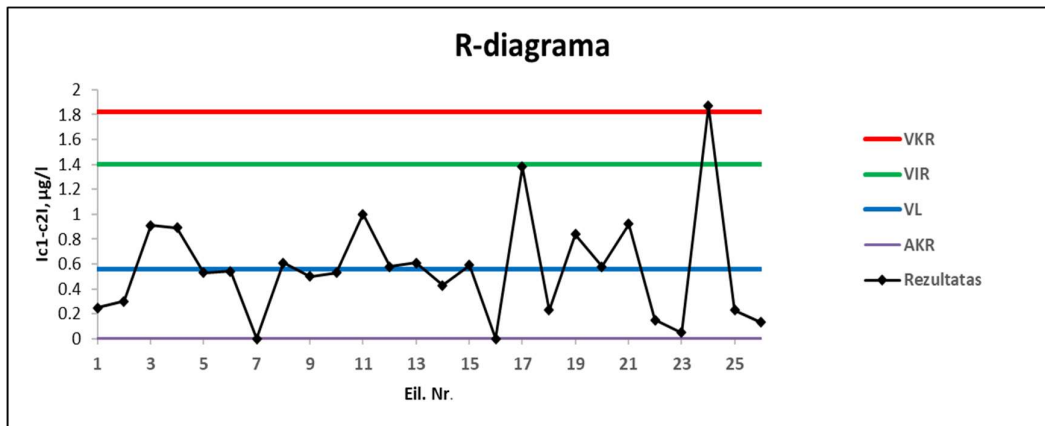
t_{krit} – paimama iš 3 priedo statistinės lentelės ($P = 95 \%, f = m - 1$).

Palyginamos t_{eksp} ir t_{krit}

- Jei $t_{eksp} \leq t_{krit}$, vidutinis skirtumų vertės nuokrypis nuo 0 nėra statistiškai reikšmingas;
- Jei $t_{eksp} > t_{krit}$, vidutinis skirtumų vertės nuokrypis nuo 0 yra statistiškai reikšmingas.

F-testu palyginami senos ir naujos R-diagramų atkuriamumo standartiniai nuokrypiai. Plačiau F-testo taikymas aprašytas 5.2.1 sk.

Kontrolinė diagrama taikoma darbe, kai vidutinis skirtumų vertės nuokrypis nuo 0 nėra statistiškai reikšmingas (išreiškiamas metodo atkuriamumas) ir dviejų serijų standartiniai nuokrypiai skiriasi nereikšmingai. Jei įvertinimas statistiniais testais parodo vidutinių skirtumų nuo 0 ir standartinių nuokrypių reikšmingą skirtumą, kontrolinės diagramos ribos vertinamos iš naujo, nustačius nukrypimų priežastis.



9 pav. Svyravimų kontrolinė diagrama

5.2.3. Svyravimų kontrolinė diagrama, r%-diagrama

Rezultatų patikimumo užtikrinimui atliekant lygiagrečius natūralių mėginių tyrimus, taikoma svyravimų kontrolinė diagrama (r%-diagrama). Pasirinktų tiriamųjų mėginių koncentracija gali skirtis. Geriausiai pasirinkti mėginius, kurių koncentracija yra didesnė nei *NR*. Taip pat svarbu, kad visų natūralių mėginių koncentracija būtų panašiose ribose.

r%-diagrama parodo tyrimų atlikimo glaudumą, kuris priklauso nuo atsitiktinių paklaidų. Lygiagrečių tyrimų metu galima nustatyti vienos serijos rezultatų pasiskirstymą. Sudarant r%-diagramą, ordinatėje atidedamas tiriamųjų mėginių dviejų rezultatų teigiamas skirtumo dydis, išreikštas tų dviejų mėginių vidutinės vertės procentais (r_i), abscisėje – kartojimų analizės laikas arba eilės numeris. Ordinačių ašyje pažymimos ir lygiagrečiai abscisių ašiai brėžiamos paskaičiuotos ribos.

Tiriamųjų mėginių dviejų rezultatų teigiamas skirtumo dydis, išreikštas tų dviejų mėginių vidutinės vertės procentais (r_i) apskaičiuojamas:

$$r_i = \frac{x_{max} - x_{min}}{0,5(x_{max} + x_{min})} 100, \quad (5.19)$$

čia x_{max} – lygiagrečių tyrimų didesnė vertė;
 x_{min} – lygiagrečių tyrimų mažesnė vertė.

Kontrolinės diagramos ribų nustatymui apskaičiuojama vidutinė dublikatų skirtumų vertė (%):

$$\bar{r} = \frac{\sum r_i}{m}, \quad (5.19)$$

čia r_i – dviejų rezultatų teigiamas skirtumo dydis išreikštas tų dviejų mėginių vidutinės vertės procentais (5.19);
 m – dviejų lygiagrečių tyrimų / matavimų skaičius (dublikatų skaičius).

Viršutinė kontrolinė riba (*VKR*):

$$VKR = 3,268 \cdot \bar{r}, \quad (5.20)$$

Viršutinė įspėjamoji riba (*VIR*):

$$VIR = 2,512 \cdot \bar{r}, \quad (5.21)$$

čia $\bar{r}$ – vidutinė dublikatų skirtumų vertė (%);
 2,512 ir 3,268 – iš 2 lentelės paimti ir perskaičiuoti faktoriai ($2,833/1,128 = 2,512$ ir $3,686/1,128 = 3,268$), esant kontrolinio mėginio pakartojimų skaičiui 2.

Vidurio linija (*VL*) lygi $\bar{r}$ (%).

Apatinės diagramos ribos lygios 0.

Atliekant šią kontrolę nėra tikrosios / priskirtosios vertės, su kuria galima būtų palyginti rezultatus. Kita vertus, galima išsiaiškinti, ar tarp dviejų atskirų verčių rezultatų poroje yra sistemingų nukrypimų.

Pritaikius t-testą galima nustatyti, ar vidutinių verčių skirtumas yra ne 0. Sudaryta kontrolinė diagrama, prieš taikant darbe, **įvertinama t-testu** (kaip aprašyta 5.2.2 sk.) **ir F-testu** (kaip aprašyta 5.2.1 sk.).

5.2.4. Atgavimo kontrolinė diagrama, D-diagrama

Standartinės medžiagos, pridėtos į natūralų mėginį, atgavimui kontroliuoti naudojama atgavimo kontrolinė diagrama (D-diagrama). Šios diagramos pateikia duomenis apie atsitiktines ir sistemingas paklaidas, kurios priklauso nuo tiriamuosiuose mėginiuose esančių trukdančių medžiagų.

Dėl skirtingos tiriamųjų mėginių sudėties, trukdžių poveikis gali labai skirtis. Todėl, rezultatų patikimumo užtikrinimui, natūralūs mėginiai turi būti kruopščiai atrenkami (tos pačios matricos ir panašios koncentracijų ribose). Jei kontroliniai mėginiai nebus kruopščiai parinkti, D-diagrama taps sunkiai interpretuojama.

Rezultatų patikimumo užtikrinimui tiriamasis mėginys padalinamas į dvi dalis. Į vieną dalį pridedamas žinomas nustatomos medžiagos kiekis. Pridėtosios medžiagos kiekis turėtų būti toks, kad koncentracija padidėtų 10 % ar daugiau. Abi mėginio dalys (su priedu ir be priedo) analizuojamos, o diagramos ordinatėje atidedamas skirtumas tarp dviejų gautų rezultatų (Atc_i), abscisėje – analizės laikas arba analizės eilės numeris.

Kontrolinės D-diagramos sudarymui skaičiuojamas atgavimas (Atc_i):

$$Atc_i = \frac{(x_a - x_0)}{c_a} 100\%, \quad (5.22)$$

čia x_a – mėginio su priedu analizės rezultatas;
 x_0 – pradinio mėginio analizės rezultatas;
 c_a – įdėto priedo kiekis.

Atgavimo vidurkis (AtC):

$$AtC = \frac{\sum Atc_i}{n} (\%), \quad (5.23)$$

čia Atc_i – i-tojo tyrimo atgavimas;
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

Atgavimo vidurkio standartinis nuokrypis (S_{AtC}):

$$S_{AtC} = \sqrt{\frac{\sum (Atc_i - AtC)^2}{(n-1)}} (\%), \quad (5.24)$$

čia Atc_i – i-tojo tyrimo atgavimas;
 AtC – atgavimo vidurkis;
 n – tyrimų / matavimų skaičius.

Viršutinė kontrolinė riba (VKR):

$$VKR = AtC + 3S_{AtC}, \quad (5.25)$$

Viršutinė įspėjamoji riba (VIR):

$$VIR = AtC + 2S_{AtC}, \quad (5.26)$$

Vidurio linija lygi atgavimo vidurkiui AtC .

Apatinė kontrolinė riba (AKR):

$$AKR = AtC - 3S_{AtC}, \quad (5.27)$$

Apatinė įspėjamoji riba (AIR):

$$AIR = AtC - 2S_{AtC}, \quad (5.28)$$

čia AtC – atgavimo vidurkis;
 S_{AtC} – atgavimo vidurkio standartinis nuokrypis.

D-diagramos sistemingosios paklaidos **vertinamos t-testu**, atsitiktinės paklaidos – **F-testu**, pakeičiant $\bar{x}$ ir S , atitinkamai į AtC ir S_{AtC} . Vertinimas plačiau aprašytas 5.2.1. skyrelyje. Naujai sudaryta D-diagrama gali būti taikoma darbe, kai sistemingosios paklaidos nėra ir atsitiktinės paklaidos yra panašaus dydžio. Jei įvertinimas statistiniais testais parodo reikšmingą skirtumą, kontrolinės diagramos ribos vertinamos iš naujo, nustačius ir pašalinus nukrypimų priežastis.

5.2.5. Išgavos kontrolinė diagrama, IS-diagrama

Kai kuriems tyrimams (pvz.: skendinčių medžiagų nustatymui vandenyje, naftos produktų kiekio nustatymui vandenyje bei dirvožemyje ir kt.) rezultatų patikimumo kontrolei taikoma išgavos IS-diagrama. Jos kontrolinės ribos yra nurodytos metodo aprašyme. Ordinatėje atidedama išgava, abscisėje – analizės data arba eilės numeris. Išgava paskaičiuojama:

$$IS = \frac{x}{\mu} 100, \quad (5.29)$$

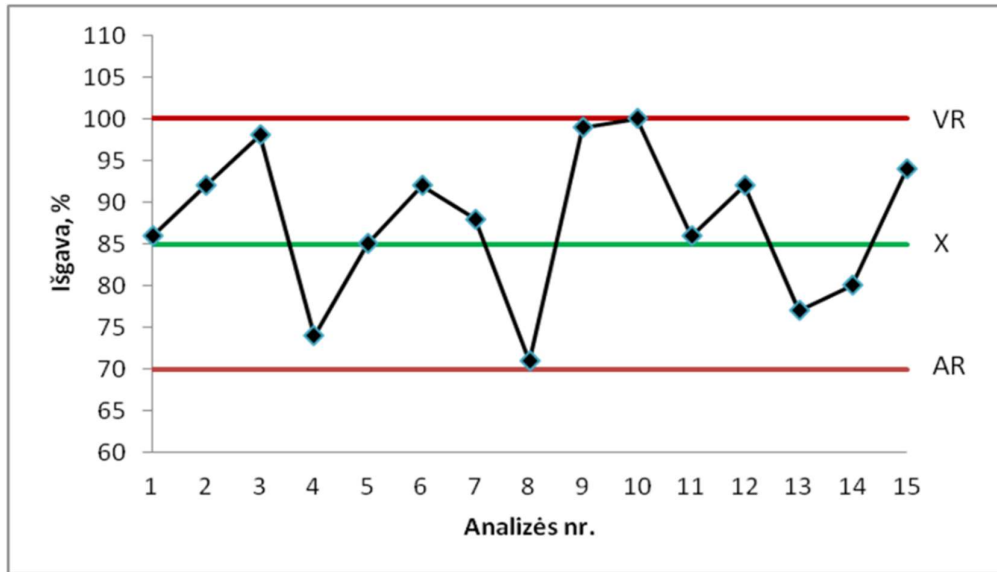
čia x – gautoji vertė;
 μ – apskaičiuota vertė.

Vidurio linija apskaičiuojama:

$$X = \frac{VR + AR}{2}, \quad (5.30)$$

čia VR – tyrimo metode nurodyta viršutinė riba, %;
 AR – tyrimo metode nurodyta apatinė riba, %.

IS-diagramoje atidedama apskaičiuota išgava. Rezultatų patikimumas užtikrinamas, jei išgavos vertės yra kontrolinės diagramos ribose. Jei vertė išeina už kontrolinių ribų, turi būti nustatomos ir pašalinamos neatitikties priežastys ir kontrolinio mėginio tyrimas atliktas pakartotinai. 10 pav. pateiktas IS-diagramos pavyzdys.



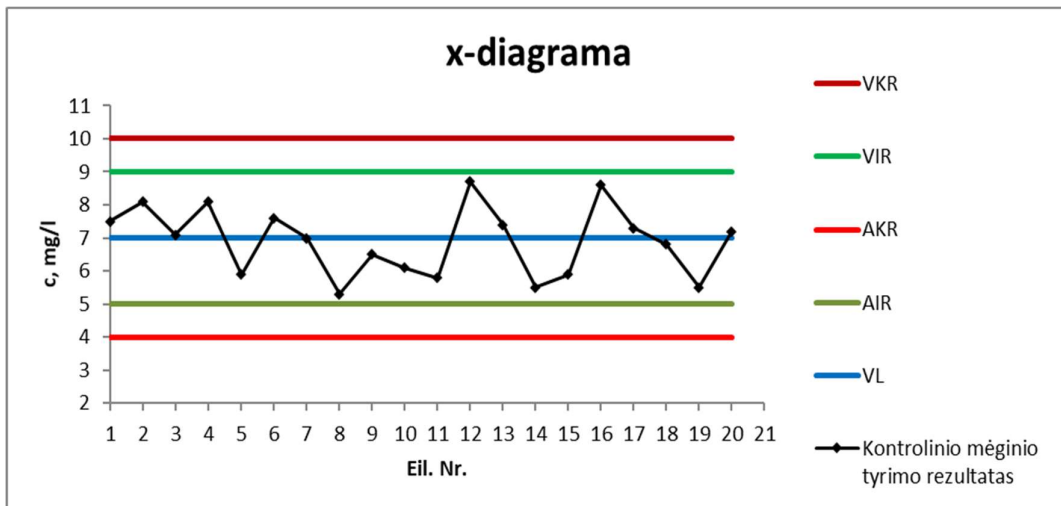
10 pav. Išgavos diagrama

5.3. Kontrolinėse diagramose atidėtų rezultatų vertinimo kriterijai

Kontroliniai mėginiai tiriami kartu su natūraliais mėginiais. Gauti kontrolinių mėginių rezultatai nedelsiant atidedami kontrolinėse diagramose ir vertinami.

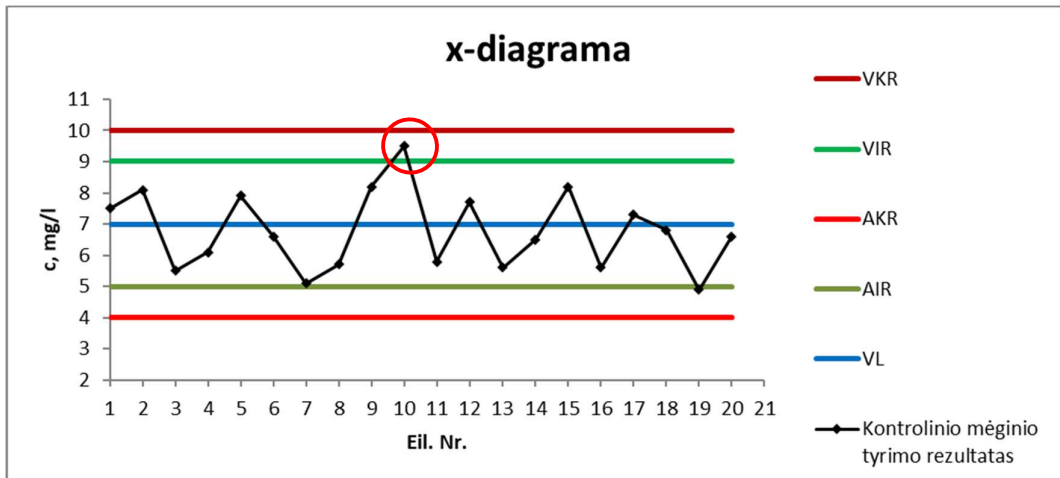
Tyrimo metodas yra kontroliuojamas, kai:

1. Kontrolinės vertės yra išsidėstę apie vidurio liniją ir tarp įspėjamųjų ribų (11 pav.);



11 pav. Kontrolinių mėginių tyrimo rezultatų išsidėstymas apie vidurio liniją ir tarp įspėjamųjų ribų

2. Kontrolinė vertė yra tarp įspėjamosios ir kontrolinės ribų, ir prieš tai esančios dvi kontrolinės vertės yra tarp įspėjamųjų ribų (12 pav).

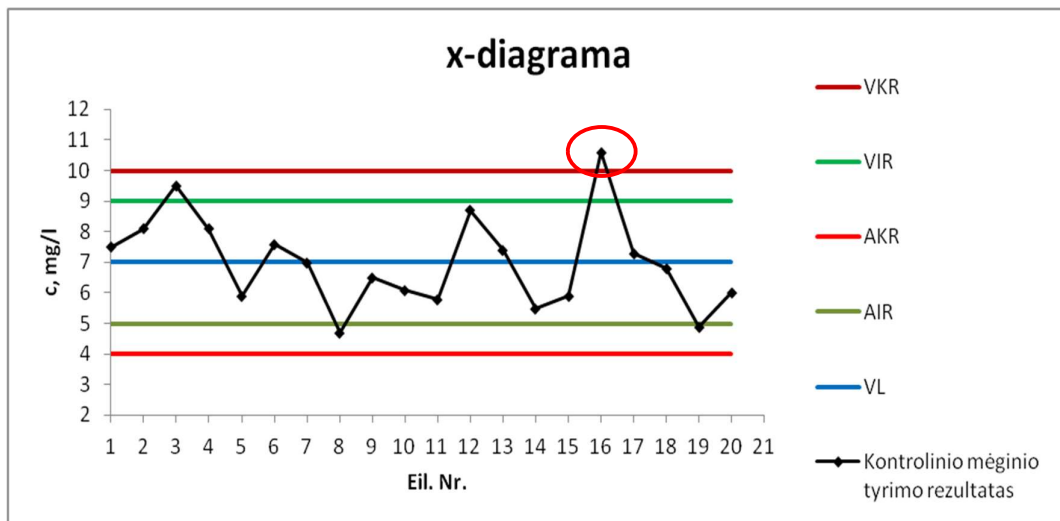


12 pav. Kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas tarp įspėjamosios ir kontrolinės ribų

3. Visų kontrolinių verčių mažiau kaip 5 % viršija įspėjamąsias ribas (1 iš 20 rezultatų).

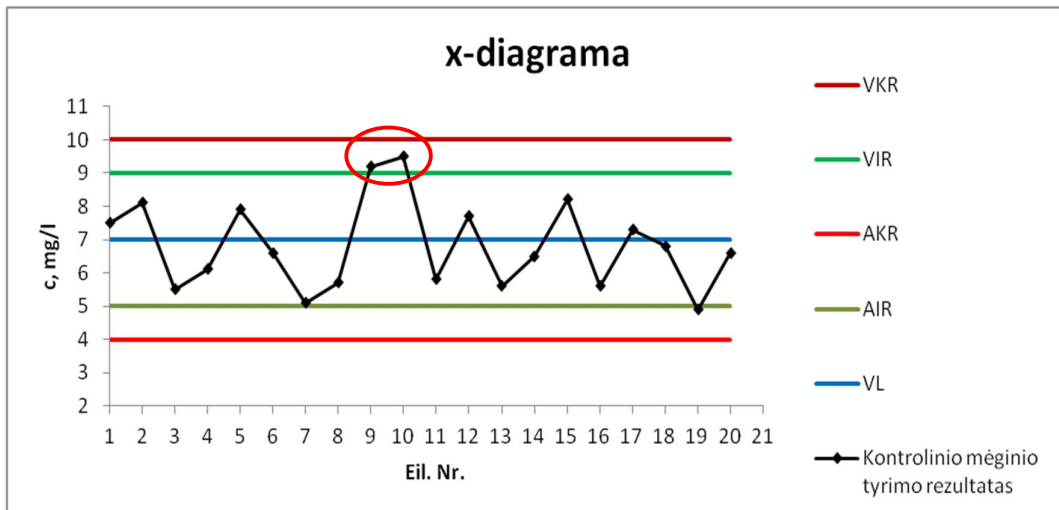
Tyrimo metodas yra nekontroliuojamas, kai:

1. Vienas iš rezultatų atsiduria už kontrolinės ribos (atsitiktinė paklaida) (13 pav.);



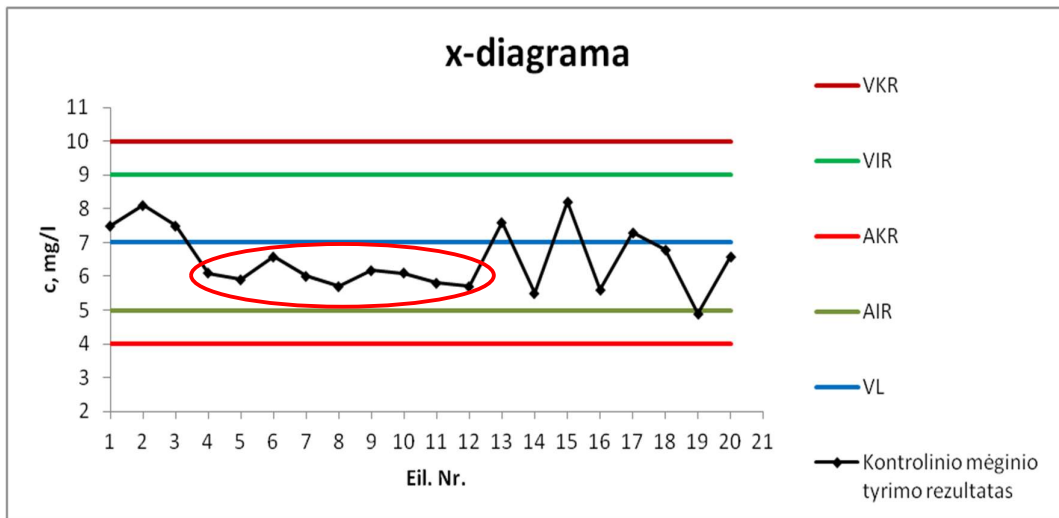
13 pav. Kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas už viršutinės kontrolinės ribos

2. Du rezultatai iš eilės atsiduria už įspėjamosios ribos (14 pav.);



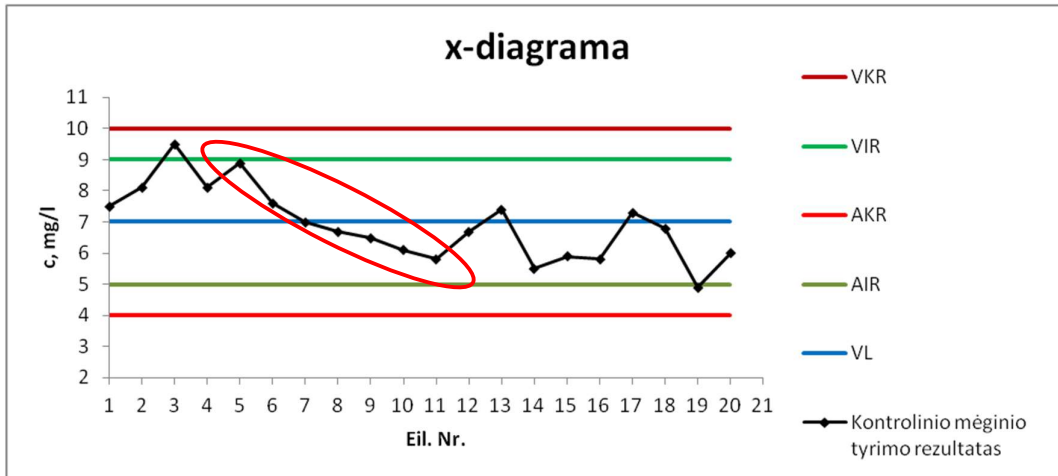
14 pav. Du rezultatai iš eilės tarp įspėjamosios ir kontrolinės ribų

3. Septyni ar daugiau rezultatų iš eilės yra toje pačioje vidurio linijos pusėje (sisteminioji paklaida) (15 pav.);



15 pav. Devyni rezultatai iš eilės yra vienoje vidurio linijos pusėje

4. Septyni rezultatai iš eilės turi didėjimo / mažėjimo tendenciją (16 pav.).



16 pav. Septyni rezultatai iš eilės turi mažėjimo tendenciją

Jei kontrolinio mėginio tyrimo rezultatai yra kontrolinėse ribose, vadinasi, ir mėginių tyrimo procesas yra kontroliuojamas.

Jei kontrolinio mėginio rezultatai nėra tarp įspėjamųjų ribų, ieškoma neatitikties priežastis (tikrinami skaičiavimai, darbo priemonės, medžiagos, tirpalai, kalibravimo kreivė, analitiko veiksmai ir kt.), ji šalinama, atliekamos mažiausiai dvi papildomos kontrolinės analizės ir tyrimo rezultatai atidedami kontrolinėje diagramoje.

Jei naujai atidėti rezultatai yra tarp įspėjamųjų ribų, mėginių analizės galima atlikti toliau, įprasta tvarka. Rekomenduojama mėginių analizės, kurios buvo atliktos po paskutiniojo priimtino kontrolinio mėginio, pakartoti.

Jei kontrolinės vertės yra už įspėjamųjų ribų, tiriamųjų mėginių analizė stabdoma ir ieškomos bei šalinamos neatitikties priežastys. Tik pašalinus neatitiktis gali būti atnaujinti mėginių tyrimai.

6. Rezultatų pateikimas

Mėginių tyrimų rezultatai turi būti patikimi ir teisingi. Mėginio tyrimo rezultatai pateikiami kartu nurodant: matavimo vienetą, rezultato gavimo datą, analitiko, gavusio tyrimo rezultatą identifikavimo duomenis, taikyto tyrimo metodo identifikavimo duomenis. Gali būti nurodoma informacija apie atitiktį reikalavimams ar tam tikras tyrimo sąlygas.

Mėginio tyrimo rezultatas (A) pateikiamas tyrimo metodo aprašyme nurodytu tikslumu ir su išplėstine neapibrėžtimi (U):

$$A \pm U$$

Rezultato išplėstinė neapibrėžtis pateikiama tokiu pat tikslumu, kaip mėginio tyrimo rezultatas, bet ne daugiau kaip dviejų reikšminių skaičių tikslumu.

Tiriamąjį mėginio rezultatas, kurio vertė yra žemiau laboratorijoje nustatytos nustatymo ribos, užrašomas $< NR$ ir pateikiamas be išplėstinės neapibrėžties.

Kontrolinių mėginių tyrimų rezultatai pateikiami bent vieno ženklo didesniu tikslumu, nei nurodyta standartinio tyrimo metodo aprašyme. Šie rezultatai užrašomi be išplėstinės neapibrėžties.

Pvz.: Tyrimo metodo LST EN 872 „Vandens kokybė. Skendinčių medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas“ nustatyta laboratorijoje $NR = 2 \text{ mg/l}$ ir $U = 0,05 \cdot c$. Tyrimo metode reikalaujama pateikti rezultatą dviem reikšminiais skaičiais.

Į laboratoriją buvo atvešti paviršinio vandens (upės) du mėginiai. Juose nustatyta skendinčių medžiagų koncentracija $1,72 \text{ mg/l}$ ir $15,38 \text{ mg/l}$. Rezultatų patikimumo užtikrinimui, kartu su mėginių serija, buvo tiriamas kontrolinis mėginys (priskirtoji vertė 50 mg/l). Gautas kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas $50,77 \text{ mg/l}$. Pagal metodo reikalavimus gauti rezultatai užrašomi:

- 1 natūralaus mėginio tyrimo rezultatas $< 2 \text{ mg/l}$;
- 2 natūralaus mėginio tyrimo rezultatas $15 \pm 1 \text{ mg/l}$;
- Kontrolinio mėginio tyrimo rezultatas $50,8 \text{ mg/l}$.

7. Pavyzdys

LAND 47-2:2007 VANDENS KOKYBĖ. BIOCHEMINIO DEGUONIES SUVARTOJIMO PER n PARŲ ($BDSn$) NUSTATYMAS. 2 DALIS. NESKIESTŲ MĖGINIŲ METODAS

Metodo reikalavimai

Bendrosios nuostatos. Šiame aplinkos apsaugos normatyviniame dokumente aprašytas biocheminio deguonies suvartojimo per n parų ($BDSn$) nustatymo neskiestuose vandens mėginiuose metodas. Šis metodas tinka visiems vandenims, kurių BDS yra didesnis arba lygus 0,5 mg/l deguonies ir neviršija 6 mg/l deguonies.

Pagrindinės sąvokos. Biocheminis deguonies suvartojimas per n parų ($BDSn$) ištirpusio deguonies masės koncentracija, reikalinga tam tikromis sąlygomis organinėms ir (arba) neorganinėms vandens priemonėms biologiškai oksidinti, kur n – 5 arba 7 parų inkubacijos periodas.

Principas. Suplaktas vandens mėginys turi būti analizuojamas, esant 20 °C temperatūrai, jeigu reikia – aeruojamas. Mėginys inkubuojamas, esant 20 °C temperatūrai, tamsoje, pilnai užpildytuose ir užkimštuose buteliukuose 5 arba 7 paras. Išmatuojama ištirpusio deguonies koncentracija prieš ir po inkubacijos. Apskaičiuojamas suvartotas deguonies kiekis litrai mėginio.

Mėginio laikymas. Mėginiai laikomi pilnai pripildytuose ir nedelsiant hermetiškai uždarytuose buteliuose iki pat analizės pradžios (0 – 4) °C temperatūroje. Pradėti BDS nustatymą reikia kuo greičiau, ne vėliau kaip per 24 valandas nuo mėginio paėmimo.

Ištirpusio deguonies nustatymas elektrocheminio zondo metodu. Kiekvieną vandens mėginį supilti į inkubacinį buteliuką iki pat viršaus. Užpildymo metu stengtis nepakeisti deguonies koncentracijos vidurkio. Nepalikti oro burbulų ant buteliuko sienelių. Išmatuoti ištirpusio deguonies koncentraciją nuliniu laiko momentu. Užkimšti kamščiais, nepaliekant oro burbulų po kamščiais. Buteliukus įdėti į termostatą ir palikti tamsoje n parų ± 4 h. Po inkubacijos nustatyti ištirpusio deguonies koncentraciją kiekviename buteliuke.

Kontrolinis nustatymas. Kiekvienai nustatymų serijai būtinas bent vieno mėginio pakartotinis nustatymas. Kokybės kontrolės diagramoje pažymėti kiekvienos serijos santykinį procentinį skirtumą.

Rezultatų skaičiavimas. Biocheminis deguonies suvartojimas per n parų ($BDSn$), išreikštas miligramais deguonies litrai, skaičiuojamas pagal lygtį:

$$BDSn = (pro_1 - pro_2)$$

čia pro_1 – išmatuota ištirpusio deguonies koncentracija nuliniu laiko momentu, miligramais litrai;
 pro_2 – išmatuota ištirpusio deguonies koncentracija to paties mėginio po n parų inkubacijos, miligramais litrai.

Rezultatai pateikiami dviejų reikšminių skaičių tikslumu, pvz., 4,5 mgO₂/l.

Teisingumas ir glaudumas. $BDSn$ nustatymo standartinis nuokrypis buvo nustatytas 1992 metais, atliekant palyginamuosius bandymus, kur 76 laboratorijos iš 9 šalių atliko 2 – 4 analizes dviejuose stabiluose gėlo, paviršinio vandens mėginiuose ir dviejuose natūraliuose gėlo, paviršinio

vandens mėginiuose. Šiuose tarplaboratoriniuose palyginamuosiuose bandymuose gautas standartinis pakartojamumo nuokrypis nuo 0,10 mgO₂/l iki 0,29 mgO₂/l, o standartinis atkuriamumo nuokrypis nuo 0,26 mgO₂/l iki 0,94 mgO₂/l.

3 lentelė. Tarplaboratoriniai palyginamieji bandymai 46:1992. BDS₇ Rezultatai

Mėginio tipas		Mediana mgO ₂ /l	S _r mgO ₂ /l	SSN laboratorių %	S _R mgO ₂ /l	SSN tarp laboratorių %	Laboratorių sk.
Stabilus gėlas vanduo	A	2,57	0,11	4,3	0,40	15	71
Stabilus gėlas vanduo	B	5,82	0,15	2,7	0,94	17	71
Natūralus gėlas vanduo	C	2,02	0,13	7,5	-	-	24
Natūralus gėlas vanduo	C ₀	0,90	0,08	9,8	0,26	30	16
Natūralus gėlas vanduo	C ₁	1,50	0,14	8,9	0,38	25	28
Natūralus gėlas vanduo	D	2,67	0,17	4,9	-	-	24
Natūralus gėlas vanduo	D _s	5,51	0,29	5,3	0,42	7,7	16
Natūralus gėlas vanduo	D _j	4,74	0,16	3,4	0,44	9,3	28

Pasiruošimas pirminiam metodo verifikavimui ir rezultatų patikimumo užtikrinimui

Analitikas, kuris taikys tyrimo metodą darbe, prieš atlikdamas metodo verifikavimą, išnagrinėja metodo aprašymą, pasirūpina tinkamomis tyrimo atlikimui medžiagomis ir įranga (šaldytuvą palaikantis 0 - 4 °C temperatūrą, termostatas, palaikantis 20 °C temperatūrą, oksimetras). Jis taip pat turi užtikrinti, kad tyrimo atlikimo metu patalpoje būtų 20 °C temperatūra.

Metodo verifikavimas

Metodo teisingumo ir glaudumo įvertinimui pakartojamumo sąlygomis buvo ištirta PPM, kurios sertifikate pateikta tikroji vertė $\mu_{PPM} = 5,00$ mgO₂/l ir išplėstinė neapibrėžtis $U_{PPM} = 0,078$ mgO₂/l. **Gauti tyrimo rezultatai pateikti 4 lentelėje.** Kontrolinio mėginio tyrimo rezultatai pateikti tiksliau (trijų reikšminių skaičių tikslumu), nei tyrimo metode reikalaujama.

4 lentelė. PPM tyrimo rezultatai

Eil. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rezultatas, mgO ₂ /l	5,05	5,04	4,98	5,00	5,01	5,00	5,03	4,99	4,99	5,01

5 lentelė. PPM tyrimo rezultatų išdėstymas didėjimo tvarka

Eil. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rezultatas, mgO ₂ /l	4,98	4,99	4,99	5,00	5,00	5,01	5,01	5,03	5,04	5,05

Gauti rezultatai išdėstomi didėjimo tvarka (5 lentelė) didžiausias (5,05 mgO₂/l) ir mažiausias (4,98 mgO₂/l) tyrimo rezultatai patikrinami ir įvertinami **G-testu**. Paskaičiuojamas rezultatų vidurkis:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 5,01 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Standartinis pakartojamumo nuokrypis:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,023 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Didžiausiam ir mažiausiam rezultatui sekoje (5 lentelė) skaičiuojamos G_{eksp_p} ir G_{eksp_1} :

$$G_{eksp_p} = \frac{x_p - \bar{x}}{S_r} = \frac{5,05 - 5,01}{0,023} = 1,739$$

$$G_{eksp_1} = \frac{\bar{x} - x_1}{S_r} = \frac{5,01 - 4,98}{0,023} = 1,304$$

Iš statistinės lentelės, esančios 1 priede, nustatoma G_{krit} vertės:

$$1 \% G_{krit} = 2,482$$

$$5 \% G_{krit} = 2,290$$

Palyginamos G_{eksp} (didžiausiai ir mažiausiai vertei) ir G_{krit} vertės.

Nustatyta, kad $G_{eksp_p} < 5 \% G_{krit}$ ($1,739 < 2,290$) ir $G_{eksp_1} < 5 \% G_{krit}$ ($1,304 < 2,290$), vadinasi, tikrinami sekoje esantys didžiausias ir mažiausias dydžiai laikomi teisingais. Verifikavimo charakteristikos bus skaičiuojamos naudojant visus variacinės sekos kontrolinių mėginių rezultatus.

Teisingumas apskaičiuojamas:

$$T = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \cdot 100 = \frac{|5,01 - 5,00|}{5,00} \cdot 100 = 0,2 \%$$

Teisingumas įvertinamas t-testu ($P = 95 \%; f = n - 1$). Vertinant teisingumą skaičiuojama t_{eksp} :

$$t_{eksp} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{S_r} \sqrt{n} = \frac{|5,01 - 5,00|}{0,023} \sqrt{10} = 1,375$$

3 priede randama t_{krit} ($P = 95 \%; f = n - 1$):

$$t_{krit} = 2,26$$

Palyginamos t_{eksp} ir t_{krit} :

$t_{eksp} < t_{krit}$ ($1,375 < 2,26$), tai nustatytas vidurkis nuo tikrosios / priskirtosios vertės skiriasi nereikšmingai, vadinasi, teisingumas atitinka nustatytus kriterijus.

Teisingumas gali būti įvertintas lyginant poslinkį su rezultato (u_m) ir tikrosios vertės (u_{PPM}) standartinių neapibrėžčių suma. Šis teisingumo vertinimo būdas gali būti taikomas verifikuojant tyrimo metodą pakartotinai, kai yra prieš tai įvertinta metodo išplėstinė neapibrėžtis ir kontrolinių mėginių (PPM) tyrimo rezultatų vidurkis yra pateiktas su išplėstine neapibrėžtimi.

Tarkim, ankščiau laboratorijoje įvertinta ir taikoma metodo išplėstinė neapibrėžtis buvo $U_m = 0,02 \cdot c \text{ mgO}_2/\text{l}$. PPM tyrimo rezultatų vidurkis, pateiktas su išplėstine neapibrėžtimi, būtų $5,01 \pm 0,10 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

Rezultato išplėstinę neapibrėžtį paverčiame standartine neapibrėžtimi:

$$u_m = \frac{U_m}{2} = \frac{0,10}{2} = 0,05$$

PPM sertifikate pateiktą išplėstinę neapibrėžtį ($U_{PPM} = 0,078 \text{ mgO}_2/\text{l}$) paverčiame standartine neapibrėžtimi:

$$u_{PPM} = \frac{U_{PPM}}{2} = \frac{0,078}{2} = 0,039$$

Apskaičiuojame poslinkį ir sudėtinę standartinę neapibrėžtį:

$$|\bar{x} - \mu| = |5,01 - 5,00| = 0,01$$

$$2 \cdot \sqrt{u_m^2 + u_{PPM}^2} = 2 \cdot \sqrt{0,05^2 + 0,039^2} = 0,13$$

Palyginame poslinkį su sudėtine standartine neapibrėžtimi:

$$|\bar{x} - \mu| < 2\sqrt{u_m^2 + u_{PPM}^2} (0,01 < 0,13), \text{ teisingumas atitinka nustatytą kriterijų.}$$

Glaudumas apskaičiuojamas:

$$SSN_r = \frac{s_r}{\bar{x}} \cdot 100 = \frac{0,023}{5,01} \cdot 100 = 0,459 \%$$

Glaudumas įvertinamas keletu būdų:

1) Palyginamas nustatytas ir tyrimo metodo aprašyme pateiktas glaudumas (SSN_{rm} vertė paimama iš 3 lentelės ties D_i pažymėtu mėginiu, nes jo mediana artimiausia tikrajai kontrolinio mėginio vertei). $SSN_r < SSN_{rm}$ ($0,459 \% < 3,4 \%$), glaudumas tenkina metodo reikalavimus.

2) Jei tyrimo metodo aprašyme yra pateiktas metodo standartinis nuokrypis, kuris gautas tokiomis pat sąlygomis kaip ir laboratorijoje, glaudumas gali būti įvertintas taikant χ^2 testą. Apskaičiuojama χ_{eksp}^2 :

$$\chi_{eksp}^2 = \left(\frac{s_r}{s_{rm}} \right)^2 = \left(\frac{0,023}{0,16} \right)^2 = 0,021$$

Apskaičiuojama χ_{krit}^2 (iš statistinės lentelės paimama vertė ties $\alpha = 0,05$ ($\alpha = 1 - P = 1 - 0,95$) ir $f = n - 1$):

$$\chi_{krit}^2 = \frac{\chi_{(n-1)}^2; 0,95}{n - 1} = \frac{16,92}{10 - 1} = 1,88$$

χ_{eksp}^2 ir χ_{krit}^2 palyginamos:

$\chi_{eksp}^2 < \chi_{krit}^2$ ($0,021 < 1,88$) – glaudumas atitinka glaudumui, nurodytam metode.

AR ir NR nustatymui buvo atlikti natūralaus mėginio, kurio koncentracija artima mažiausiai nustatomi koncentracijai, tyrimai (pakartojamumas). Tyrimo metodo aprašyme pateikta $NRm = 0,5 \text{ mgO}_2/\text{l}$. Gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Mažiausios koncentracijos natūralaus mėginio tyrimo rezultatai

Eil. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Rezultatas, mgO_2/l	0,42	0,48	0,45	0,45	0,43	0,47	0,46	0,43	0,43	0,47

Paskaičiuojamas rezultatų vidurkis:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 0,449 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Standartinis pakartojamumo nuokrypis:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0,021 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Skaičiuojama AR :

$$AR = 3 \cdot S_r = 3 \cdot 0,021 = 0,063 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Skaičiuojama NR :

$$NR = t_{0,95(f)} \cdot 2 \cdot S_r = 2,26 \cdot 2 \cdot 0,021 = 0,095 \approx 0,1 \text{ mgO}_2/\text{l}$$

Nustatymo riba gali būti įvertinta vienu iš pateiktų būdų:

1) Nustatymo riba turi tenkinti metodo reikalavimus.

$NR < NRm$ ($0,1 < 0,5 \text{ mgO}_2/\text{l}$), nustatymo riba tenkina metodo reikalavimus.

2) Nustatymo riba turi tenkinti norminių dokumentų reikalavimus.

Nustatymo riba vertinta pagal LR Aplinkos ministro įsakymą „Dėl vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomiems metodams ir vandens stebėsenai (monitoringui) keliamų reikalavimų aprašo patvirtinimo 2010-10-05 Nr. D1-844 ir LR Aplinkos ministro įsakymą „dėl paviršinių vandens telkinių būklės nustatymo metodikos patvirtinimo 2007-04-12 Nr. D1-210.

Paviršinio vandens (upių) geros ekologinės būklės rodiklio pagal BDS_7 vertė yra $3,3 \text{ mgO}_2/\text{l}$. NR 30 % vertė bus $(3,3 \cdot 30) / 100 = 0,99$.

$NR < NR$ 30 % ($0,1 < 0,99 \text{ mgO}_2/\text{l}$), nustatymo riba tenkina norminių dokumentų reikalavimus.

Metodo išplėstinė neapibrėžtis apskaičiuojama iš PPM tyrimo rezultatų (4 lentelė):

$$u = \frac{S_r}{\bar{x}} = \frac{0,023}{5,01} = 0,005$$

$$U = k \cdot u \cdot c = 2 \cdot 0,005 \cdot c = 0,01 \cdot c$$

Metodo išplėstinė neapibrėžtis turi tenkinti norminių dokumentų LR Aplinkos ministro įsakymą „dėl vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomiems metodams ir vandens stebėsenai (monitoringui) keliamų reikalavimų aprašo patvirtinimo 2010-10-05 Nr. D1-844 ir LR Aplinkos ministro įsakymą „dėl paviršinių vandens telkinių būklės nustatymo metodikos patvirtinimo 2007-04-12 Nr. D1-210 reikalavimus. Paviršinio vandens (upių) geros ekologinės būklės rodiklio pagal BDS_7 vertė yra 3,3 mgO₂/l. U_{50} % vertė bus $(3,3 \cdot 50) / 100 = 1,65$. Nustatyta metodo išplėstinė neapibrėžtis $U < U_{50}$ % ($0,01 < 1,65$) tenkina norminių dokumentų reikalavimus.

Rezultatų patikimumo užtikrinimas

Pagal metodo reikalavimus kiekvienai nustatymų serijai būtinas bent vieno mėginio pakartotinis nustatymas. Vadinasi, rezultatų patikimumo užtikrinimui taikysime r %-diagramą. Kontrolinėje diagramoje bus žymimas kiekvienos serijos santykinis procentinis skirtumas (r_i). Pirminiam kontrolinės diagramos sudarymui atliekami natūralių mėginių tyrimai po du pakartojimus, skirtingomis dienomis. Gauti rezultatai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Natūralaus mėginio lygiagrečių tyrimų rezultatai (mgO₂/l) ir tarpiniai skaičiavimai

Eil. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	01-25	01-27	01-28	02-01	02-02	02-05	02-07	02-10	02-11	02-13
x_1	1,23	1,20	1,76	0,92	0,89	1,47	1,37	1,23	1,30	1,99
x_2	1,25	1,19	1,77	0,90	0,89	1,49	1,36	1,22	1,28	2,00
r_i	1,61	0,84	0,57	2,20	0,00	1,35	0,73	0,82	1,55	0,50
d_i	-0,02	0,01	-0,01	0,02	0,00	-0,02	0,01	0,01	0,02	-0,01
$d_i - \bar{d}$	-0,021	0,009	-0,011	0,019	-0,001	-0,021	0,009	0,009	0,019	-0,011
$(d_i - \bar{d})^2$	0,00044	0,00008	0,00012	0,00036	0,000001	0,00044	0,00008	0,00008	0,00036	0,00012

r_i apskaičiuojamas (gauti rezultatai pateikti 7 lentelėje):

$$r_i = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{0,5(x_{\max} + x_{\min})} 100$$

Kontrolinės diagramos ribų nustatymui apskaičiuojama vidutinė dublikatų skirtumų vertė (vidurio linija):

$$\bar{r} = \frac{\sum r_i}{m} = 1,017$$

Viršutinė kontrolinė riba:

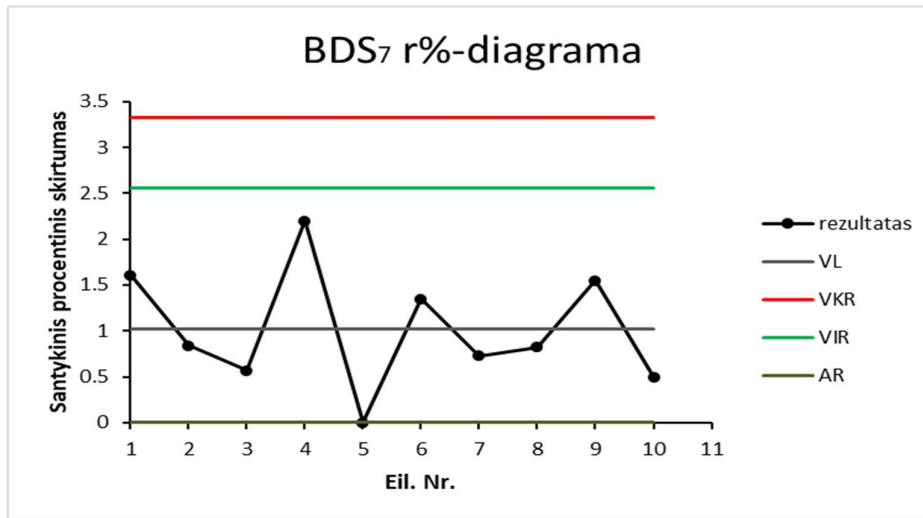
$$VKR = 3,268 \cdot \bar{r} = 3,268 \cdot 1,017 = 3,324$$

Viršutinė įspėjamoji riba:

$$VIR = 2,512 \cdot \bar{r} = 2,512 \cdot 1,017 = 2,555$$

Apatinė riba lygi 0.

Brėžiama r %-diagrama, atidedant joje serijos santykinį procentinį skirtumą (17 pav.).



17 pav. Svyravimų kontrolinė diagrama

Kontrolinė diagrama įvertinama **t-testu**. Apskaičiuojamas dublikatų skirtumas (iš gautosios pirmos vertės atimama antroji vertė). Rezultatai pateikti 7 lentelėje.

$$d_i = (x_1 - x_2)$$

Vidutinė skirtumų vertė:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{m} = 0,001$$

Skirtumų standartinis nuokrypis:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{m - 1}} = 0,015$$

Apskaičiuojama t_{eksp} :

$$t_{eksp} = \frac{|\bar{d}|}{S} \sqrt{m} = \frac{0,001}{0,015} \sqrt{10} = 0,21$$

t_{krit} – paimama iš 3 priedo statistinės lentelės ($P = 95 \%$, $f = m - 1$) ir palyginama su t_{eksp} :
 $t_{eksp} < t_{krit}$ ($0,21 < 2,26$), nuokrypis nuo 0 nėra statistiškai reikšmingas.

Sudaryta kontrolinė diagrama įvertinama **F-testu**. Palyginamas nustatytas standartinis nuokrypis ir standartinis nuokrypis, nustatytas kito analitiko taikant darbe tą patį tyrimo metodą ($S_2 = 0,01$, $n = 10$). Apskaičiuojama F_{eksp} :

$$F_{eksp} = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,015^2}{0,01^2} = 2,25$$

F_{krit} pasirenkama iš 5 priedo statistinės lentelės esant $P = 0,95$ ir laisvės laipsnių skaičiui $f_1 = n_1 - 1$ ir $f_2 = n_2 - 1$.

F_{eksp} palyginama su F_{krit} :

$F_{eksp} < F_{krit}$ ($2,25 < 4,03$) – dviejų serijų standartiniai nuokrypiai skiriasi nereikšmingai, atsitiktinės pakaidos pakitimų nėra.

r%-diagrama tinkama taikyti darbe rezultatų patikimumo užtikrinimui. Ribos turi būti perskaičiuotos surinkus 20 mėginių porų rezultatų.

Išvada

Biocheminio deguonies suvartojimo per n parų ($BDSn$) nustatymo vandenyje tyrimo metodas tinkamas taikyti laboratorijos veikloje.

Savikontrolės klausimai

1. Kokie veiksniai turi įtakos atliekamų tyrimų kokybei ir tyrimų rezultatams? (1 sk.)
2. Kaip skiriamos ir vertinamos paklaidos? (1.5 sk.)
3. Kaip paklaidos paveikia tyrimų rezultatus? (1.5 sk.)
4. Kaip sumažinama paklaidų įtaka tyrimų rezultatams? (1.5 sk.)
5. Kokia yra cheminės analizės kokybės užtikrinimo eiga? (2 sk.)
6. Koks yra tyrimo metodo verifikavimo tikslas? (3.1 sk.)
7. Kokie mėginiai naudojami tyrimo metodo verifikavimo charakteristikų nustatymui? (3.2 sk.)
8. Kokiais atvejais ir koku dažniu atliekamas tyrimo metodo verifikavimas? (3.3, 3.4 sk.)
9. Kokios verifikavimo charakteristikos nustatomos ir vertinamos? (3.1, 3.6 sk.)
10. Kokie statistiniai išskirties testai taikomi riktų nustatymui? (3.6.1.1 sk.)
11. Pateikite teisingumo įvertinimo būdus. (3.6.1.2 sk.)
12. Pateikite glaudumo įvertinimo būdus. (3.6.1.3 sk.)
13. Kaip nustatoma ir vertinama metodo aptikimo riba? (3.6.2 sk.)
14. Kaip nustatoma ir vertinama metodo nustatymo riba? (3.6.2 sk.)
15. Kaip įvertinama metodo išplėstinė neapibrėžtis? (4 sk.)
16. Koku tikslu ir dažniu atliekamas rezultatų patikimumo užtikrinimas? (5.1 sk.)
17. Kokie kontroliniai mėginiai naudojami tyrimų rezultatų patikimumo užtikrinimui? (5.1 sk.)
18. Kokie kontrolinių diagramų tipai taikomi tyrimų rezultatų kokybės kontrolei? (5.2 sk.)
19. Pateikite kontrolinių diagramų parinkimo principus. (5.2 sk.)
20. Kaip sudaromos ir vertinamos vidurkio kontrolinės diagramos? (5.2.1 sk.)
21. Kaip sudaromos ir vertinamos svyravimų kontrolinės diagramos? (5.2.2, 5.2.3 sk.)
22. Kaip sudaromos ir vertinamos atgavimo kontrolinės diagramos? (5.2.4 sk.)
23. Kaip sudaromos ir vertinamos išgavos kontrolinės diagramos? (5.2.5 sk.)
24. Nurodykite kontrolinėse diagramose atidėtų rezultatų vertinimo kriterijus. (5.3 sk.)
25. Nurodykite mėginio rezultato pateikimo reikalavimus. (6 sk.)

Literatūros sąrašas

1. *Vidinis kokybės valdymas. Vadovas laboratorijoms, atliekančioms vandens tyrimus.* (2002). Lietuvos Respublikos aplinkos ministerijos Jungtinis tyrimų centras. Švedijos akreditacijos ir patikros tarnybos SWEDAC dokumento vertimas.
2. *Cheminių analizės metodų įteisinimas.* (2002). Lietuvos Respublikos aplinkos ministerijos Jungtinių tyrimų centras. Švedijos akreditacijos ir patikros tarnybos SWEDAC dokumento vertimas.
3. Dėl Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos normatyvinių dokumentų LAND 47-1:2007 „Vandens kokybė. Biocheminio deguonies suvartojimo per n parų (BDSn) nustatymas. 1 dalis. Skiedimo ir sėjimo, pridėjus aliltiokarbamido, metodas“ ir LAND 47-2:2007 „Vandens kokybė. Biocheminio deguonies suvartojimo per n parų (BDSn) nustatymas. 2 dalis. Neskiestų mėginių metodas“ patvirtinimo. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2007 m. gruodžio 3 d. įsakymas Nr. D1-655. Prieiga per internetą <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.DE926415789D>.
4. Dėl Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos normatyvinio dokumento LAND 83-2006 „Vandens kokybė. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas“ patvirtinimo. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2006 m. gruodžio 8 d. įsakymas Nr. D1-579. Prieiga per internetą <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.CB4C2A094277>.
5. Dėl paviršinių vandens telkinių būklės nustatymo metodikos patvirtinimo. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2007 m. balandžio 12 d. įsakymas Nr. D1-210. Prieiga per internetą <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.881D6E973D28/asr>.
6. Dėl vandens, nuosėdų ir biotos cheminėje analizėje taikomiems metodams ir vandens stebėsenai (monitoringui) keliamų reikalavimų aprašo patvirtinimo. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2010 m. spalio 5 d. įsakymas Nr. D1-844. Prieiga per internetą <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.28375B1A9DDC>.
7. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2010). *Atitikties vertinimas. Bendrieji tyrimų kokybės tikrinimo reikalavimai (tapatus ISO/IEC 17043:2010).* (LST EN ISO/IEC 17043:2010).
8. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2001). *Chemija. Standartų sandara. 2 dalis. Cheminės analizės metodai (tapatus ISO 78-2:1999).* (LST ISO 78-2:2001).
9. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2002). *Matavimo metodų tikslumas (teisingumas ir glaudumas) ir įvertinimo rezultatai. 1 dalis. Bendrieji principai ir apibrėžimai (tapatus ISO 5725-1:1994).* (LST ISO 5725-1+AC:2002).
10. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2007). *Matavimo metodų tikslumas (teisingumas ir glaudumas) ir įvertinimo rezultatai. 3 dalis. Tarpiniai standartinio matavimo metodo glaudumo matai (tapatus ISO 5725-3:1994 kartu su technine pataisa ISO 5725-3:1994/Cor.1:2001).* (LST ISO 5725-3+AC1:2007).
11. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2018). *Tyrimų, bandymų ir kalibravimo laboratorijų kompetencijai keliami bendrieji reikalavimai (ISO/IEC 17025:2005).* (LST EN ISO/IEC 17025:2018).
12. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2019). *Vandens kokybė. Biocheminio deguonies suvartojimo per n parų (BDSn) nustatymas. 1 dalis. Skiedimo ir sėjimo, pridėjus aliltiokarbamido, metodas (ISO 5815-1:2019).* (LST EN ISO 5815-1:2019).
13. Lietuvos standartizacijos departamentas. (1998). *Vandens kokybė. Chloridų kiekio nustatymas. Titravimas sidabro nitratu, vartojant chromato indikatorių (Moro metodas).* (LST ISO 9297:1998).
14. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2005). *Vandens kokybė. Suspenduotų medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas.* (LST EN 872:2005).
15. Linsinger, T. (2010). *Application Note 1. Matavimo rezultato palyginimas su paliudytaja verte.* Europos Komisija – Jungtinis tyrimų centras, Pamatinųjų medžiagų ir matavimų institutas. ERM.

16. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2019). *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*. (ISO 5725-2:2019).
17. Lietuvos standartizacijos departamentas. (1994). *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Use in practice of accuracy values*. (ISO 5725-6:1994).
18. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2013). *Control charts Shewhart control charts*. (ISO 7870-2:2013).
19. Lietuvos standartizacijos departamentas. (2003). *Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) Method for undiluted samples*. (ISO 5815-2:2003).
20. Valiukėnas, V., Žilinskas, P. J. (2006). *Penkiakalbis aiškinamasis metrologijos terminų žodynas*. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas.
21. Barwick, V. (Ed). (2016). *Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation, 3rd ed*. Eurachem/CITAC. Available from www.eurachem.org.
22. Barwick, V. & Prichard, E. (Eds). (2011). *Eurachem Guide: Terminology in analytical Measurement – Introduction to VIM 3, 1st ed*. Eurachem. Available from www.eurochem.org.
23. Ellison, S. L. R. et al. (2009). *Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide, 2nd ed*. UK: RSC Publishing.
24. Hovind, H. et al. (2012). *NT Techn Report 569. Internal Quality Control – Handbook for Chemical Laboratories, 4th ed*. Nordtest. Prieiga per internetą http://nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/nt%20tr%20569_ed4_en%20internal%20quality%20control%20%20handbook%20for%20chemical%20laboratories.pdf.
25. The International Organization for Standardization. (2015). *Reference materials — Good practice in using reference materials*. (ISO GUIDE 33:2015).
26. Magnusson, B. et al. (2017). *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 4 ed*. Nordtest Report TR 537. Available from www.nordtest.info.
27. Magnusson, B. & Örnemark, U. (eds.). (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd ed*. Eurachem. Available from www.eurachem.org.
28. P19-02 Guidance on the Implementation of the CALA Measurement Uncertainty Policy. Revision 2.0. February 12, 2020. Prieiga per internetą <https://www.cala.ca/wp-content/uploads/P19-02-Guide-Implement-Uncertainty.pdf>.
29. Wenclawiak, B. W. et al. (Eds). (2010). *Quality Assurance in Analytical Chemistry. Training and Teaching, 2nd ed*. Springer.

1 Priedas

G-testo kritinės vertės

<i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Daugiau kaip 1%	1,155	1,496	1,764	1,973	2,139	2,274	2,387	2,482	2,564	2,636	2,699
Daugiau kaip 5%	1,155	1,481	1,715	1,887	2,020	2,126	2,215	2,290	2,355	2,412	2,462

<i>n</i>	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Daugiau kaip 1%	2,755	2,806	2,852	2,894	2,932	2,968	3,001	3,031	3,060	3,087	3,112
Daugiau kaip 5%	2,507	2,549	2,585	2,620	2,651	2,681	2,709	2,733	2,758	2,781	2,802

<i>n</i>	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Daugiau kaip 1%	3,135	3,157	3,178	3,199	3,218	3,236	3,253	3,270	3,286	3,301	3,316
Daugiau kaip 5%	2,822	2,841	2,859	2,876	2,893	2,908	2,924	2,938	2,952	2,965	2,979

2 Priedas

Q-testo kritinės vertės (2-pusis testas)

<i>n</i>	Sekoje iki 10 rezultatų		Sekoje 14-30 rezultatų	
	<i>P</i> = 95 %	<i>P</i> = 99 %	<i>P</i> = 95 %	<i>P</i> = 99 %
2	-	-	-	-
3	0,970	0,994	-	-
4	0,829	0,926	-	-
5	0,710	0,821	-	-
6	0,625	0,740	0,990	0,998
7	0,568	0,680	0,909	0,970
8	0,526	0,634	0,846	0,922
9	0,493	0,598	0,787	0,873
10	0,466	0,568	0,734	0,826
11	0,444	0,542	0,688	0,781
12	0,426	0,522	0,648	0,740
13	0,410	0,503	0,616	0,705
14	0,396	0,488	0,590	0,674
15	0,384	0,475	0,568	0,647
16	0,374	0,463	0,548	0,624
17	0,365	0,452	0,531	0,605
18	0,356	0,442	0,516	0,589
19	0,349	0,433	0,503	0,575
20	0,342	0,425	0,491	0,562
21	0,337	0,418	0,480	0,551
22	0,331	0,411	0,470	0,541
23	0,326	0,404	0,461	0,532
24	0,321	0,399	0,452	0,524
25	0,317	0,393	0,445	0,516
26	0,312	0,388	0,438	0,508
27	0,308	0,384	0,432	0,501
28	0,305	0,380	0,426	0,495
29	0,301	0,376	0,419	0,489
30	0,298	0,372	0,414	0,483

3 Priedas

t-testo kritinės vertės (2-pusis testas)

<i>f</i>	<i>P, %</i>				<i>f</i>	<i>P, %</i>			
	90	95	99	99,99		90	95	99	99,99
1	6,31	12,70	63,70	63,70	21	1,72	2,08	2,83	3,82
2	2,92	4,30	9,92	31,60	22	1,72	2,07	2,82	3,79
3	2,35	3,18	5,84	12,90	23	1,71	2,07	2,81	3,77
4	2,13	2,78	4,60	8,61	24	1,71	2,06	2,80	3,75
5	2,10	2,57	4,03	6,86	25	1,71	2,06	2,79	3,73
6	1,94	2,45	3,71	5,96	26	1,71	2,06	2,78	3,71
7	1,89	2,36	3,50	5,41	27	1,70	2,05	2,77	3,69
8	1,86	2,31	3,36	5,04	28	1,70	2,05	2,76	3,67
9	1,83	2,26	3,25	4,78	29	1,70	2,05	2,76	3,66
10	1,81	2,23	3,17	4,59	30	1,70	2,04	2,75	3,65
11	1,80	2,20	3,11	4,44	35	1,69	2,03	2,72	3,59
12	1,78	2,18	3,05	4,32	40	1,68	2,02	2,70	3,55
13	1,77	2,16	3,01	4,22	45	1,68	2,01	2,69	3,52
14	1,76	2,14	2,98	4,14	50	1,68	2,01	2,68	3,50
15	1,75	2,13	2,95	4,07	55	1,67	2,00	2,67	3,48
16	1,75	2,12	2,92	4,02	60	1,67	2,00	2,66	3,46
17	1,74	2,11	2,90	3,97	80	1,67	1,99	2,64	3,42
18	1,73	2,10	2,88	3,92	100	1,66	1,98	2,63	3,39
19	1,73	2,09	2,86	3,88	120	1,66	1,98	2,62	3,37
20	1,72	2,09	2,85	3,85	∞	1,64	1,96	2,58	3,29

4 Priedas

 χ^2 testo kritinės vertės

f	α							
	0,99	0,95	0,75	0,50	0,25	0,10	0,05	0,01
1	-	-	0,10	0,45	1,32	2,71	3,84	6,63
2	0,2	0,10	0,58	1,39	2,77	4,61	5,99	9,21
3	0,11	0,35	1,21	2,37	4,11	6,25	7,81	11,34
4	0,30	0,71	1,92	3,36	5,39	7,78	9,49	13,28
5	0,55	1,15	2,67	4,35	6,63	9,24	11,07	15,09
6	0,87	1,64	3,45	5,35	7,84	10,64	12,59	16,81
7	1,24	2,17	4,25	6,35	9,04	12,02	14,07	18,48
8	1,65	2,73	5,07	7,34	10,22	13,36	15,51	20,09
9	2,09	3,33	5,90	8,34	11,39	14,68	16,92	21,67
10	2,56	3,94	6,74	9,34	12,55	15,99	18,31	23,21
11	3,05	4,57	7,58	10,34	13,70	17,28	19,68	24,72
12	3,57	5,23	8,44	11,34	14,85	18,55	21,03	26,22
13	4,11	5,89	9,30	12,34	15,98	19,81	22,36	27,69
14	4,66	6,57	10,17	13,34	17,12	21,06	23,68	29,14
15	5,23	7,26	11,04	14,34	18,25	22,31	25,00	30,58
16	5,81	7,96	11,91	15,34	19,37	23,54	26,30	32,00
17	6,41	8,67	12,79	16,34	20,49	24,77	27,59	33,41
18	7,01	9,39	13,68	17,34	21,60	25,99	28,87	34,81
19	7,63	10,12	14,56	18,34	22,72	27,20	30,14	36,19
20	8,26	10,85	15,45	19,34	23,83	28,41	31,41	37,57
21	8,90	11,59	16,24	20,34	24,93	29,62	32,67	38,93

5 Priedas

F-testo kritinės vertės ($P = 0,95$, 2-pusis testas)

f (S_2^2)	$f(S_1^2)$														
	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,05	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
9	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,61	3,56	3,51	3,45	3,39
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
11	4,28	4,04	3,88	3,76	3,66	3,59	3,53	3,43	3,33	3,23	3,17	3,12	3,06	3,00	2,94
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
13	4,00	3,77	3,60	3,48	3,39	3,31	3,25	3,15	3,05	2,95	2,89	2,84	2,78	2,72	2,66
14	3,89	3,66	3,50	3,38	3,29	3,21	3,15	3,05	2,95	2,84	2,79	2,73	2,67	2,61	2,55
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,58	2,52	2,46
16	3,73	3,50	3,34	3,22	3,12	3,05	2,99	2,89	2,79	2,68	2,63	2,57	2,51	2,45	2,38
17	3,66	3,44	3,28	3,16	3,06	2,98	2,92	2,82	2,72	2,62	2,56	2,50	2,44	2,38	2,32
18	3,61	3,38	3,22	3,10	3,01	2,93	2,87	2,77	2,67	2,56	2,50	2,45	2,38	2,32	2,26
19	3,56	3,33	3,17	3,05	2,96	2,88	2,82	2,72	2,62	2,51	2,45	2,39	2,33	2,27	2,20
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,16
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,70	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,57	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,45	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,33	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58