wycof 1 07 92
12/91 p 25
ob 91/Z-02500

7542

UKD 539 12 03

IZOTOPY PROMIENIOTWÓRCZE	NORMA BRANŻOWA Otwarte zrodła promieniotworcze **Wyznaczanie powtarzalności metod analitycznych**	**BN-75 3422-14** Grupa katalogowa XVIII 69

PRZEDMOWA

W normach na metody badań chemicznych należy zgodnie z PN-73/N-02007 podać precyzję metody. W normach przedmiotowych, w których powołuje się te metody, należy podawać wielkości obliczane ze znanej precyzji, tj. dopuszczalny rozstęp równoległych wyników oznaczań, granice kontrolne, których przekroczenie przez średnią równoległych oznaczań dyskwalifikuje jakość preparatu oraz dopuszczalną różnicę wyników końcowych otrzymanych przy badaniu tej samej próbki daną metodą w różnych laboratoriach.

Precyzja metody wyraża się powtarzalnością i odtwarzalnością. Określenie odtwarzalności możliwe jest tylko w badaniach międzylaboratoryjnych z użyciem co najmniej kilku próbek laboratoryjnych. Wykonywanie badan międzylaboratoryjnych będzie możliwe wtedy, gdy liczba prawidłowo pracujących laboratoriów zajmujących się preparatami promieniotwórczymi będzie dostateczna dla uzyskania wyników wystarczających do wyznaczenia precyzji metody.

W niniejszej normie, przeznaczonej przede wszystkim dla metod oznaczania czystości radiochemicznej, zrezygnowano z określenia odtwarzalności metod, a wartości konieczne dla norm przedmiotowych, tj. dopuszczalny rozstęp wyników równoległych i granice kontrolne obliczono w oparciu o odchylenie standardowe powtarzalności wyznaczone dla jednego laboratorium. Dlatego w razie konieczności porównywania wyników końcowych dla tej samej próbki laboratoryjnej, uzyskanych w różnych laboratoriach, należy na każdym z tych laboratoriow okreslić powtarzalnosc i na tej podstawie ustalić dopuszczalne różnice między wynikami.

W niniejszej normie zakłada się, że próbki pobierane są z roztworów, a więc mają ten sam skład. Zakłada się również brak błędów systematycznych.

Poziom istotności przyjęty w tej normie wynosi $\alpha = 0{,}05$.

---

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest

a) wyznaczanie powtarzalności metody analitycznej i test służący do sprawdzania wartości wątpliwych,

b) wyznaczanie dopuszczalnego rozstępu wyników równoległych oznaczań,

c) wyznaczanie granic liczbowych, w jakich powinien zawierać się końcowy wynik oznaczania, aby badany produkt mógł być uznany za zgodny z wymaganiami (granic kontrolnych).

1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować przy opracowywaniu metod kontroli czystości chemicznej i radiochemicznej oraz norm przedmiotowych dotyczących preparatów promieniotwórczych, w których podaje się powtarzalność metody analitycznej oraz granice kontrolne. Wyznaczanie granic kontrolnych dozwolone jest w przypadku, gdy próbki pobiera się z roztworu lub można pominąć różnicę ich składu. Normę można stosować w przypadku gdy wyniki oznaczań daną metodą mają rozkład normalny.

1.3. Określenia

1.3.1. Wartość średnia w próbce (średnia arytmetyczna) $\bar{x}$ – wielkość określona wzorem

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i ,$$

w którym:

n – liczność próbki,

x_i – i-ty wynik badania próbki (i-ta obserwacja).

1.3.2. Rozstęp w próbce R o liczności n – różnica między n-tą i 1 statystyką pozycyjną w próbce, a więc

$$R = x_n - x_1$$

Zgłoszona przez Instytut Badan Jądrowych – Ośrodek Produkcji i Dystrybucji Izotopów
Ustanowiona przez Prezesa Urzędu Energii Atomowej dnia 8 lutego 1975 r
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 października 1975 r
(Dz Norm i Miar nr 9/1975 poz 31)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE 1975 Wpływ do WN 17 3 75 Oddano do składu 15 5 75 Druk ukończono w sierpniu 75 Cena zł 3 60
Obj. 0 85 a w Nakład 1000+50 egz Zam 1607/75

w którym x_n i x_1 są odpowiednimi statystykami pozycyjnymi w próbce.

Rozstęp w próbce jest więc różnicą między wartościami największą i najmniejszą w próbce. Dopuszczalny rozstęp dla powtarzalności metody oznaczany jest symbolem r.

1.3.3. Liczba stopni swobody - liczba niezależnych zmiennych losowych, których funkcją jest rozpatrywana statystyka (parametr) próbki.

1.3.4. Poziom istotności - przyjęte z góry prawdopodobieństwo odrzucenia sprawdzanej hipotezy przy założeniu, że jest ona prawdziwa. Zwykle przyjmuje się w praktyce poziom istotności wynoszący $\alpha = 0{,}01$ lub $0{,}05$. Praktycznie oznacza to, że przy częstym stosowaniu tego samego testu istotności na poziomie np. 0,01 przeciętnie raz na sto przypadków hipoteza zerowa zostanie błędnie odrzucona. Poziom istotności α jest jednocześnie prawdopodobieństwem błędu pierwszego rodzaju.

1.3.5. Precyzja metody - zgodność między wynikami oznaczań otrzymywanymi tą samą metodą w określonych warunkach. Precyzja wyraża się powtarzalnością i odtwarzalnością.

1.3.6. Powtarzalność - zgodność wyników równoległych oznaczań określona wielkością rozrzutu przypadkowego tych wyników. Za miarę rozrzutu w normach na metody analiz chemicznych przyjmuje się rozstęp wyników równoległych oznaczań.

1.3.7. Odtwarzalność - zgodność wyników oznaczań otrzymywanych przez różne laboratoria określona wielkością rozrzutu przypadkowego tych wyników. Za miarę rozrzutu w normach na metody analiz chemicznych przyjmuje się rozstęp wyników końcowych oznaczań.

1.3.8. Pozostałe określenia - wg PN-73/J-01003 ark. 04, PN-74/N-01051 i PN-73/N-02007.

2. SPOSÓB WYZNACZANIA POWTARZALNOŚCI METODY ANALITYCZNEJ

2.1. Zbieranie danych. W n próbkach laboratoryjnych preparatu promieniotwórczego, o zawartości badanego składnika ustalonej w normie przedmiotowej lub przepisie technologicznym, należy wykonać po m równoległych oznaczań. Jeżeli metoda ma służyć do oznaczania tego składnika w różnych preparatach promieniotwórczych, zbieranie danych należy wykonać dla każdego preparatu osobno. Dopuszcza się korzystanie z wyników oznaczań uzyskanych w kontroli rutynowej. Warunkiem jest, aby liczba m równoległych oznaczań w każdej próbce była jednakowa. Zaleca się, aby badania były prowadzone na preparatach z różnych partii produkcyjnych, przez różnych analityków, w różnych okresach czasu. Liczba zbadanych próbek n nie powinna być mniejsza niż 10. Liczba równoległych oznaczan m powinna wynosić 3.

2.2. Przygotowanie danych do obliczania odchylenia standardowego. Dla równoległych wyników oznaczań każdej próbki należy obliczyć oszacowanie wariancji wg wzoru

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m} (x_j - \bar{x}_i)^2}{m-1}$$

w którym $\bar{x}_i$ - średnia wartość rownoległych oznaczań.

Wszystkie oszacowania wariancji należy sprawdzić na jednorodność jednym z dwóch testów:

Test I

Jeśli $n \leqslant 12$, należy obliczyć wartość wg wzoru

$$\hat{F}_{max} = \frac{s^2_{max}}{s^2_{min}}$$

w którym:

s^2_{max} - największa wariancja w zbiorze wyników,
s^2_{min} - najmniejsza wariancja w zbiorze wyników.

Jeśli $\hat{F}_{max} < F_o$ należy przyjąć, że zbiór wariancji jest jednorodny. F_o - wartość krytyczna odczytana z tabl. 1 dla liczby n zbadanych próbek i $p = m - 1$.

Tablica 1. Wartości krytyczne F_o

p	n										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	39,0	87,5	142	202	266	333	403	475	550	626	704
3	15,4	27,8	39,2	50,7	62,0	72,9	83,5	93,9	104	114	124
4	9,6	15,5	20,6	25,2	29,5	33,6	37,5	41,1	44,6	48,0	51,4
5	7,15	10,8	13,7	16,3	18,7	20,8	22,9	24,7	26,5	28,2	29,9

Test II

Jeśli $n > 12$, należy obliczyć wartosc wg wzoru

$$\hat{G}_{max} = \frac{s^2_{max}}{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}$$

Jeśli $\hat{G}_{max} < G_o$, należy przyjąć, że zbiór wariancji jest jednorodny. G_o - wartość krytyczna odczytana z tabl. 2 dla liczby n zbadanych próbek i $p = m - 1$.

Jeśli $\hat{F}_{max} \geqslant F_o$ lub $\hat{G}_{max} \geqslant G_o$, należy odrzucic największą wariancję i ponownie zastosowac test w celu uzyskania jednorodnego zbioru wariancji. Badanie należy powtorzyć, jesli odrzucono więcej niż 10% wyników.

2.3. Obliczanie odchylenia standardowego. Po sprawdzeniu jednorodności zbioru wariancji należy obliczyć srednie odchylenie standardowe s dla powtarzalności wg wzoru

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n}}$$

Tablica 2. Wartości krytyczne G_o

p	n																
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	0,9985	0,9669	0,9065	0,8412	0,7808	0,7271	0,6798	0,6385	0,6020	0,5410	0,4709	0,3894	0,3434	0,2929	0,2370	0,1737	0,0998	0
2	0,9750	0,8709	0,7679	0,6838	0,6161	0,5612	0,5157	0,4775	0,4450	0,3924	0,3346	0,2705	0,2354	0,1980	0,1576	0,1131	0,0632	0
3	0,9392	0,7977	0,6841	0,5981	0,5321	0,4800	0,4377	0,4027	0,3733	0,3264	0,2758	0,2205	0,1907	0,1593	0,1259	0,0895	0,0495	0
4	0,9057	0,7457	0,6287	0,5441	0,4803	0,4307	0,3910	0,3584	0,3311	0,2880	0,2419	0,1921	0,1656	0,1377	0,1082	0,0765	0,0419	0
5	0,8772	0,7071	0,5895	0,5065	0,4447	0,3974	0,3595	0,3286	0,3029	0,2624	0,2195	0,1735	0,1493	0,1237	0,0968	0,0682	0,0371	0

2.4. Sposób zapisywania odchylenia standardowego powtarzalności metody analitycznej. Przy zapisywaniu powtarzalności metody analitycznej należy podać zakres stężeń, do jakich się ona odnosi, liczbę stopni swobody (f) oraz odchylenie standardowe (s) tabl. 3. Jeśli metoda służy do oznaczania składnika w kilku preparatach, należy podać także nazwę preparatu.

Tablica 3. Przykład zapisu

Nazwa preparatu	Zakres stężeń %	Liczba stopni swobody $f = n(m-1)$	Odchylenie standardowe (s) % bezwzględny
o - Jodohipuran-^{131}J	0 - 10	15 (3-1) = 30	0,35
Renopolin-^{131}J	0 - 10	13 (3-1) = 26	0,25

3. WYZNACZANIE DOPUSZCZALNEGO ROZSTĘPU WYNIKÓW RÓWNOLEGŁYCH OZNACZAŃ

Dopuszczalny rozstęp r_m wyników m równoległych oznaczan należy obliczyć wg wzoru

$$r_m = q \quad s$$

w którym

q - wartość odczytana z tabl. 4 dla m równoległych oznaczań i liczbie stopni swobody f, przy której obliczono powtarzalność metody analitycznej,

s - odchylenie standardowe.

Jeżeli $f \rightarrow 120$, wówczas w tabl. 4 przyjmuje się wartość ∞ .

W przypadku jeśli rozstęp r wyników m równoległych oznaczań jest większy od dopuszczalnego rozstępu r_m, należy uznać, że przynajmniej jeden z wyników obarczony jest błędem grubym. W tym przypadku wyniki należy odrzucić, a oznaczanie powtórzyć.

Tablica 4. Wartości q

f	m								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	18,0	27,0	32,8	37,1	40,4	43,1	45,4	47,4	49,1
2	6,09	8,00	9,8	10,9	11,7	12,4	13,0	13,5	14,0
3	4,50	5,91	6,82	7,5	8,04	8,48	8,15	9,10	9,46
4	3,93	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83
5	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99
6	3,46	4,34	4,90	5,31	5,63	5,89	6,12	6,32	6,49
7	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
9	3,20	3,95	4,42	4,76	5,02	5,24	5,43	5,60	5,74
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30	5,46	5,60
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49
12	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,40
13	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32
14	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,60	4,78	4,94	5,08	5,20
16	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15
17	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,71	4,86	4,99	5,11
18	2,97	3,61	4,00	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01
21	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
30	2,89	3,49	3,84	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,83
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,74
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
120	2,80	3,36	3,69	3,92	4,10	4,24	4,36	4,46	4,56
∞	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47

4. WYZNACZANIE GRANIC KONTROLNYCH

W normach przedmiotowych i specyfikacjach na preparaty promieniotwórcze podaje się dolną granicę zawartości podstawowego składnika T_d lub

(i) górną granicę określonych zanieczyszczeń T_g. W celu oceny, czy badany preparat ma skład zgodny z wymaganiami, należy obliczyc

dla zawartości podstawowego składnika wielkość D_d wg wzoru

$$D_d = T_d + t \frac{s}{\sqrt{m}}$$

dla zawartości zanieczyszczeń wielkość D_g wg wzoru

$$D_g = T_g - t \frac{s}{\sqrt{m}}$$

w których

t - wartość odczytana z tabl. 5, dla liczby stopni swobody f,

s - odchylenie standardowe dla powtarzalności,

m - liczba równoległych oznaczań.

Tablica 5. Wartości t

f	t	f	t	f	t	f	t
1	6,31	10	1,81	19	1,73	28	1,70
2	2,92	11	1,80	20	1,73	29	1,70
3	2,35	12	1,78	21	1,72	30	1,70
4	2,13	13	1,77	22	1,72	40	1,68
5	2,01	14	1,76	23	1,71	60	1,67
6	1,94	15	1,75	24	1,71	120	1,66
7	1,89	16	1,75	25	1,71	∞	1,64
8	1,86	17	1,74	26	1,71		
9	1,83	18	1,75	27	1,71		

Preparat należy uznać za odpowiadający wymaganiom, jeśli wynik końcowy z m równoległych oznaczań zawartości podstawowego składnika jest większy od D_d, a przy oznaczaniu zawartości określonego zanieczyszczenia jest mniejszy od D_g.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Badań Jądrowych, Ośrodek Produkcji i Dystrybucji Izotopów.

2. Normy związane

PN-73/J-01003 ark. 04 Technika jądrowa. Nazwy i określenia. Źródła promieniotwórcze

PN-74/N-01051 Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna. Terminy, określenia, symbole

PN-73/N-02007 Wytyczne opracowywania norm. Normy na metody badań chemicznych

3. Autor projektu normy - doc. dr Antoni Pasternak, Ośrodek Produkcji i Dystrybucji Izotopów, IBJ.

4. Przykłady

Przykład 1

Określanie powtarzalności elektroforetycznej metody oznaczania czystości radiochemicznej $Na^{131}J$. Dolną granicę zawartości podstawowego składnika w tym preparacie ustalono na 95,0%. Wykonano n = 20 potrójnych (m = 3) badań próbek w zakresie stężeń 9 - 100% tabl. I-1 . Do obliczeń wszystkie wyniki pomnożono przez 100 (kol. 2), a następnie do każdego z wyników odjęto najmniejszy (kol. 3). Po obliczeniu wartości średniej dla każdej trójki oznaczań (kol. 4) obliczono dla nich sumę kwadratów odchyleń od średniej (kol. 5).

Tablica I-1

Numer	$100x$			$100x - x_{min}$			x	$\sum(x-\bar{x})^2$
1	2			3			4	5
1	9510	9525	9570	0	15	60	25	1950
2	9215	9231	9280	0	16	65	27	2294
3	9810	9830	9850	0	20	40	20	800
4	9120	9136	9230	0	16	110	42	7064
5	9990	9023	9050	0	33	60	31	1806
6	9419	9440	9470	0	21	51	24	1314
7	9720	9750	9789	0	30	69	33	2394
8	9910	9933	9950	0	23	40	21	806
9	9415	9433	9451	0	18	36	18	648
10	9611	9620	9644	0	9	33	14	582
11	9405	9420	9441	0	15	36	17	654
12	9320	9335	9362	0	15	42	19	906
13	9550	9571	9595	0	21	45	22	1014
14	9580	9598	9619	0	18	39	19	762
15	9218	9236	9260	0	18	42	20	888
16	9605	9623	9626	0	18	21	13	258
17	9770	9785	9800	0	15	30	15	450
18	9450	9468	9483	0	18	33	17	546
19	9530	9545	9551	0	15	21	12	234
20	9820	9832	9850	0	12	30	14	456
							Suma	25826

Ponieważ we wszystkich badaniach m = const (=3), nie ma potrzeby obliczania poszczególnych oszacowań wariancji. Sumy kwadratów odchyleń od średniej można wykorzystać zarówno do stwierdzenia jedno-

rodności wariancji, jak i do obliczania standardowego odchylenia powtarzalności, korzystając z oczywistej równości

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(x_{ij}-\bar{x}_i)^2}{n(m-1)}$$

W tym przykładzie wartość nr 4 - 7064 różni się wybitnie od innych. W celu sprawdzenia, czy wartość ta różni się w sposób istotny, należy zastosować test II

$$G = \frac{7064}{25826} = 0{,}2735$$

Wartość krytyczna odczytana z tabl.2 $G_o = 0{,}2705$ dla $n = 20$ i $p = m - 1 = 2$. Ponieważ $G > G_o$ wartość tę należy odrzucić.

Analogicznie sprawdza się, czy pozostałe wartości tworzą zbiór jednorodny

$$G = \frac{2394}{25826 - 7064} = \frac{2394}{18762} = 0{,}1275$$

Wartość krytyczna interpolowana z tabl. 2, $G_o = 0{,}2833$ dla $n = 19$ i $p = 2$. Ponieważ $G > G_o$ należy przyjąć, że zbiór wariancji jest jednorodny.

Obliczanie odchylenia standardowego powtarzalności

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(x_{ij}-x_i)^2}{n(m-1)}} = \sqrt{\frac{18762}{38}} \cong \sqrt{494} = 22{,}3 \cong 22$$

Ponieważ do obliczeń wzięto wartości pomnożone przez 100, otrzymaną wartość należy podzielić przez 100. Odchylenie standardowe powtarzalności wynosi więc $s = 0{,}22$

Zapis - wg tabl. I-2

Tablica I-2

Nazwa preparatu	Zakres stężeń %	Liczba stopni swobody f	Odchylenie standardowe, % bezwzględny
$Na^{131}J$	90 - 100	38	0,22

Obliczanie dopuszczalnego rozstępu oznaczan. Wartości q obliczone przez interpolację z tabl. 4 wynoszą przy $f = 38$

dla $m = 2$ $q = 2{,}87$

dla $m = 3$ $q = 3{,}45$ stąd

$r_2 = 2{,}87 \quad 0{,}22 = 0{,}63$

$r_3 = 3{,}45 \quad 0{,}22 = 0{,}76$

Obliczanie granicy kontrolnej

Wartość t z tabl. 5 dla $f = 38$ wynosi $t = 1{,}68$, stąd

dla $m = 2$ $D_d = 95{,}00 + 1{,}68\,\frac{0{,}22}{1{,}41} = 95{,}26$

dla $m = 3$ $D_d = 95{,}00 + 1{,}68\,\frac{0{,}22}{1{,}73} = 95{,}21$

W normie przedmiotowej, w której cytuje się tę metodę, należy zapisać "Badanie zostało wykonane prawidłowo, jeśli rozstęp podwojnych oznaczań jest mniejszy od 0,63 lub rozstęp potrójnych oznaczań jest mniejszy od 0,76".

Preparat należy uznać za zgodny z wymaganiami, jeśli końcowy wynik badania

$X > 95{,}26$ przy $m = 2$

lub $X > 95{,}21$ przy $m = 3$

Przykład 2

Określanie powtarzalności chromatograficznej metody oznaczania zawartości rtęci nieorganicznej - ^{203}Hg (zanieczyszczenia radiochemicznego) w chloromerodrynie - ^{203}Hg. Górną granicę dla tego zanieczyszczenia ustalono na 3%. Wykonano $n = 12$ potrójnych $(m = 3)$ badań w zakresie stężeń 1,50-5,00%. Wyniki do obliczen przygotowano, jak w przykładzie 1 wg tabl. I-3.

Tablica I-3

Numer	$100x$			$100x - x_{min}$			$\bar{x}$	$\sum(x-\bar{x})^2$
1	198	200	202	0	2	4	2	8
2	190	195	197	0	5	7	4	26
3	190	196	211	0	6	21	9	234
4	300	305	307	0	5	7	4	26
5	195	203	205	0	8	10	6	56
6	300	306	309	0	6	9	5	42
7	495	504	507	0	9	12	7	78
8	380	390	397	0	10	17	9	146
9	210	215	232	0	5	22	9	266
10	180	185	192	0	5	12	6	73
11	150	160	161	0	10	11	7	74
12	295	301	304	0	6	9	5	42
							Suma	1071

Dla sprawdzenia jednorodności wariancji mozna zastosować jeden z dwu zawartych w normie testów.

Sprawdzenie testem I

$$F = \frac{266}{8} = 33{,}25$$

Wartość krytyczna z tabl. 1 dla $n = 12$ i $p = 2$, $F_o = 704$.

Ponieważ $F < F_o$, należy przyjąć, że zbior wariancji jest jednorodny.

Sprawdzenie testem 2

$$G = \frac{266}{1071} = 0{,}2484$$

Wartość krytyczna z tabl. 2 dla $n = 12$ i $p = 2$, $G_0 = 0{,}3924$. Ponieważ $G < G_0$, należy przyjąć, że zbiór wariancji jest jednorodny. Oba testy prowadzą do tego samego wniosku.

Obliczanie odchylenia standardowego powtarzalności

$$s = \sqrt{\frac{1071}{24}} = \sqrt{44{,}62} = 6{,}68 \cong 7$$

Ponieważ do obliczeń wzięto wartości pomnożone przez 100, otrzymaną wartość należy podzielić przez 100. Odchylenie standardowe powtarzalności wynosi więc $s = 0{,}07$

Zapis - wg tabl. I-4.

Tablica I-4

Nazwa preparatu	Zakres stężeń %	Liczba stopni swobody f	Odchylenie standardowe % bezwzględny
chloromerodryna ^{203}Hg	1,50-5,00	24	0,07

Obliczanie dopuszczalnego rozstępu oznaczań

Wartości q z tabl. 4 dla $f = 24$ wynoszą:

dla $m = 2$ $q = 2{,}93$

dla $m = 3$ $q = 3{,}45$ stąd

$r_2 = 2{,}93$ $0{,}07 \approx 0{,}21$

$r_3 = 3{,}55$ $0{,}07 \approx 0{,}25$

Obliczanie granicy kontrolnej

Wartość t z tabl. 5 dla $f = 24$ wynosi 1,71 stąd

dla $m = 2$ $D_g = 3{,}00 - 1{,}71 \frac{0{,}07}{1{,}41} = 2{,}92$

dla $m = 3$ $D_g = 3{,}00 - 1{,}71 \frac{0{,}07}{1{,}73} = 2{,}92$

W normie przedmiotowej, w której cytuje się tę metodę należy zapisać: "Badanie zostało wykonane prawidłowo, jeśli rozstęp podwójnych oznaczań jest mniejszy od 0,21 lub rozstęp potrójnych oznaczań mniejszy od 0,25".

Preparat należy uznać za zgodny z wymaganiami, jeśli wynik końcowy badania

$X < 2{,}92$ przy $m = 2$ lub

$X < 2{,}93$ przy $m = 3$

1 **BN-75/3422-14 Otwarte zrodła promieniotworcze Wyznaczanie powtarzalnosci metod analitycznych** **Poprawka 1**

XVIII 69

1 W przedmowie, w wierszu 15 zamiast należy na powinno byc należy w

2 W tablicy 3 w kol 3 wartośc w nawiasie zamiast 3—1 powinno być 3—1

3 W punkcie 3 w drugim łamie, w 1 wierszu zamiast r powinno byc R

4 W tablicy 4 w kol f, w szóstym wierszu od dołu zamiast 21 powinno być 24

5 W tablicy 4 w kol 3, w wierszu 2 zamiast 8 00 powinno byc 8,33

6 W tablicy 5 w kol 4, w wierszu ostatnim zamiast 1,75 powinno byc 1,73

7 W INFORMACJACH DODATKOWYCH, p 4, przykład 1 w łamie lewym, w piątym wierszu od dołu zamiast a następnie do kazdego z wyników, powinno być a następnie od kazdego z wyników, w szostym wierszu od dołu zamiast 9—100% powinno być 90—100%

8 W tablicy I-1, w kol 2, wierszu 8 zamiast 9910, powinno byc 8910, w kol 4, w nagłówku zamiast x powinno byc $\bar{x}$

9 W przykładzie 1, na str 5 w akapicie zaczynającym się od słów Wartość krytyczna interpolowana zamiast Poniewaz $G > G_o$ powinno byc Poniewaz $G < G_o$

10 W przykładzie 2, na str 6, w łamie prawym zamiast dla $m = 3$ D_g $= 2\,92$ powinno byc dla $m = 3$ D_g $= 2{,}93$

(Biuletyn PKNiM nr 3/76 poz 29)