

ДОДАТОК 10.Е

(довідковий)

ПРИКЛАД ПОРІВНЯННЯ ПОВТОРЮВАНOSTI I ПРАВИЛЬНОСТІ МЕТОДІВ ТОРІНА ТА ІОННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Цей приклад надає дані для перевірки повторюваності та правильності методу Торіна у порівнянні з методом іонної хроматографії. Обчислення згідно з EN 14793:2017 були виконані, виходячи з припущення, що в першому випадку методом порівняння (RM) є іонна хроматографія, а методом, що оцінюється (AM) – метод Торіна, і навпаки – в другому випадку. Парні вимірювання ($n_i = 2$) були проведені одночасно для RM та AM на кожному етапі випробувань i . Таблиці 10.Е.1 – 10.Е.8 були складені згідно з правилами, наведеними в EN 14793:2017. Усі концентрації в таблицях виражені в мг/м³.

Таблиця 10.Е.1 – Іонна хроматографія

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Кількість вимірювань	Середнє значення		Різниця	Дисперсія
	z_{i1}	z_{i2}		\bar{z}_i	$(\bar{z}_i - \bar{z})^2$		
1	43,81	46,32	2	45,07	237,95	-2,510	3,150
2	33,84	36,26	2	35,05	647,22	-2,420	2,928
3	65,68	67,71	2	66,70	38,50	-2,030	2,060
4	97,30	99,32	2	98,31	1430,32	-2,020	2,040
5	203,72	211,26	2	207,49	21608,86	-7,540	28,426
6	130,40	134,95	2	132,68	5210,61	-4,550	10,351
7	57,07	58,64	2	57,86	6,95	-1,570	1,232
8	165,67	176,66	2	171,17	12248,85	-10,990	60,390
9	104,35	110,25	2	107,30	2191,13	-5,900	17,405
10	42,40	43,85	2	43,13	301,56	-1,450	1,051
11	89,26	88,62	2	88,94	809,38	0,640	0,205
12	87,16	86,56	2	86,86	695,35	0,600	0,180
13	51,93	55,01	2	53,47	49,29	-3,080	4,743
14	22,37	22,59	2	22,48	1444,80	-0,220	0,024
15	108,73	108,82	2	108,78	2331,40	-0,090	0,004
16	133,55	139,72	2	136,64	5797,99	-6,170	19,034
17	92,64	97,74	2	95,19	1204,06	-5,100	13,005
18	51,65	55,71	2	53,68	46,38	-4,060	8,242
19	143,31	146,64	2	144,98	7137,64	-3,330	5,544
20	73,75	75,22	2	74,49	195,85	-1,470	1,080

Кінець таблиці 10.Е.1

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Кількість вимірювань	Середнє значення		Різниця	Дисперсія
	z_{i1}	z_{i2}		\bar{z}_i	$(\bar{z}_i - \bar{\bar{z}})^2$		
i			n_i			$(z_{i1} - z_{i2})$	$s^2(\bar{z}_i)$
21	38,9	39,56	2	39,23	452,01	-0,660	0,218
22	21,5	21,8	2	21,65	1508,58	-0,300	0,045
23	4,20	3,80	2	4,00	3191,17	0,400	0,080
24	3,50	3,20	2	3,35	3265,03	0,300	0,045
25	2,00	1,80	2	1,90	3432,84	0,200	0,020
26	1,40	1,30	2	1,35	3497,60	0,100	0,005
27	1,30	1,20	2	1,25	3509,43	0,100	0,005
28	5,80	5,30	2	5,55	3018,46	0,500	0,125
29	6,80	6,30	2	6,55	2909,57	0,500	0,125
30	8,70	8,00	2	8,35	2718,63	0,700	0,245
31	10,00	9,30	2	9,65	2584,75	0,700	0,245
32	3,79	1,50	2	2,65	3346,10	2,290	2,622
			N	\bar{z}	SSD(\bar{z})	$s^2(\bar{z})$	$s_r^2(\bar{z})$
			64	60,49	97068,23	3131,23	5,777

Різниця між двома значеннями 32-ї пари вимірювань видається суттєвою.

Тому було проведено перевірку на наявність викиду (див. таблицю 10.Е.2).

Таблиця 10.Е.2 – Іонна хроматографія – виявлення викидів

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Тест на викиди		
	z_{i1}	z_{i2}	$dz_i = (z_{i1} - z_{i2})$	$e_i = \frac{dz_i}{z_i}$	G_i
1	43,81	46,32	-2,51	-0,0557	0,51
2	33,84	36,26	-2,42	-0,0690	0,60
3	65,68	67,71	-2,03	-0,0304	0,36
4	97,30	99,32	-2,02	-0,0205	0,30
5	203,72	211,26	-7,54	-0,0363	0,40
6	130,40	134,95	-4,55	-0,0343	0,38
7	57,07	58,64	-1,57	-0,0271	0,34
8	165,67	176,66	-10,99	-0,0642	0,57
9	104,35	110,25	-5,90	-0,0550	0,51
10	42,40	43,85	-1,45	-0,0336	0,38
11	89,26	88,62	0,64	0,0072	0,13
12	87,16	86,56	0,60	0,0069	0,13
13	51,93	55,01	-3,08	-0,0576	0,53
14	22,37	22,59	-0,22	-0,0098	0,23
15	108,73	108,82	-0,09	-0,0008	0,18
16	133,55	139,72	-6,17	-0,0452	0,45
17	92,64	97,74	-5,10	-0,0536	0,50
18	51,65	55,71	-4,06	-0,0756	0,64
19	143,31	146,64	-3,33	-0,0230	0,31
20	73,75	75,22	-1,47	-0,0197	0,29
21	38,90	39,56	-0,66	-0,0168	0,28
22	21,50	21,80	-0,30	-0,0139	0,26
23	4,20	3,80	0,40	0,1000	0,44
24	3,50	3,20	0,30	0,0896	0,37
25	2,00	1,80	0,20	0,1053	0,47
26	1,40	1,30	0,10	0,0741	0,28
27	1,30	1,20	0,10	0,0800	0,32
28	5,80	5,30	0,50	0,0901	0,38
29	6,80	6,30	0,50	0,0763	0,29
30	8,70	8,00	0,70	0,0838	0,34
31	10,00	9,30	0,70	0,0725	0,27
32	3,79	1,50	2,29	0,8658	5,13
			\bar{e}	0,0284	
			$s(e_i)$	0,1634	

Критичне значення, отримане з таблиці Граббса для $n = 2$, становить 2,822.

Усі значення G_i є меншими за це критичне значення, крім 32-ї пари вимірювань, яку необхідно виключити.

Таблиця 10.Е.3 – Метод Торіна

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Кількість вимірювань	Середнє значення		Різниця $(x_{i1} - x_{i2})$	Дисперсія $s^2(\bar{x}_i)$
	x_{i1}	x_{i2}		n_i	\bar{x}_i		
1	45,54	49,64	2	47,59	216,12	-4,100	8,405
2	36,08	38,61	2	37,35	622,31	-2,530	3,200
3	67,80	69,90	2	68,85	43,02	-2,100	2,205
4	99,56	101,36	2	100,46	1456,87	-1,800	1,620
5	205,57	213,09	2	209,33	21620,44	-7,520	28,275
6	132,62	136,77	2	134,70	5242,33	-4,150	8,611
7	59,66	60,45	2	60,06	5,00	-0,790	0,312
8	173,04	180,16	2	176,60	13066,53	-7,120	25,347
9	109,41	113,97	2	111,69	2440,25	-4,560	10,397
10	45,77	47,77	2	46,77	240,90	-2,000	2,000
11	93,63	95,25	2	94,44	1033,55	-1,620	1,312
12	88,85	89,09	2	88,97	711,76	-0,240	0,029
13	55,47	58,38	2	56,93	28,79	-2,910	4,234
14	24,70	26,44	2	25,57	1348,44	-1,740	1,514
15	109,29	112,21	2	110,75	2348,27	-2,920	4,263
16	136,94	150,22	2	143,58	6607,89	-13,280	88,179
17	95,89	104,69	2	100,29	1443,92	-8,800	38,720
18	54,84	59,15	2	57,00	28,05	-4,310	9,288
19	114,65	147,19	2	130,92	4709,93	-32,540	529,426
20	60,37	66,65	2	63,51	1,49	-6,280	19,719
21	33,54	36,70	2	35,12	738,27	-3,160	4,993
22	20,12	21,40	2	20,76	1724,83	-1,280	0,819
23	6,70	6,10	2	6,40	3123,81	0,600	0,180
24	5,00	4,60	2	4,80	3305,23	0,400	0,080
25	4,30	3,90	2	4,10	3386,20	0,400	0,080
26	4,20	3,90	2	4,05	3392,03	0,300	0,045
27	4,20	3,90	2	4,05	3392,03	0,300	0,045
28	9,80	9,10	2	9,45	2792,18	0,700	0,245
29	8,70	8,10	2	8,40	2904,25	0,600	0,180
30	11,20	10,40	2	10,80	2651,33	0,800	0,320
31	11,10	10,40	2	10,75	2656,48	0,700	0,245
32	9,60	9,00	2	9,30	2808,06	0,600	0,180
			N	\bar{x}	$SSD(\bar{x})$	$s^2(\bar{x})$	$s_r^2(\bar{x})$
			64	62,29	96090,54	3099,69	24,827

Різниця між двома значеннями 19-ї пари вимірювань є істотною. Тому було проведено перевірку на наявність викидів (див. таблицю 10.Е.4).

Таблиця 10.Е.4 – Метод Торіна – виявлення викидів

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Тест на викиди		
	z_{i1}	z_{i2}	$dz_i = (z_{i1} - z_{i2})$	$e_i = \frac{dz_i}{z_i}$	G_i
1	45,54	49,64	-4,10	-0,0862	0,89
2	36,08	38,61	-2,53	-0,0677	0,65
3	67,80	69,90	-2,10	-0,0305	0,17
4	99,56	101,36	-1,80	-0,0179	0,01
5	205,57	213,09	-7,52	-0,0359	0,24
6	132,62	136,77	-4,15	-0,0308	0,17
7	59,66	60,45	-0,79	-0,0132	0,05
8	173,04	180,16	-7,12	-0,0403	0,30
9	109,41	113,97	-4,56	-0,0408	0,30
10	45,77	47,77	-2,00	-0,0428	0,33
11	93,63	95,25	-1,62	-0,0172	0,00
12	88,85	89,09	-0,24	-0,0027	0,19
13	55,47	58,38	-2,91	-0,0511	0,44
14	24,70	26,44	-1,74	-0,0680	0,66
15	109,29	112,21	-2,92	-0,0264	0,12
16	136,94	150,22	-13,28	-0,0925	0,97
17	95,89	104,69	-8,80	-0,0877	0,91
18	54,84	59,15	-4,31	-0,0756	0,75
19	114,65	147,19	-32,54	-0,2485	2,99
20	60,37	66,65	-6,28	-0,0989	1,05
21	33,54	36,70	-3,16	-0,0900	0,94
22	20,12	21,40	-1,28	-0,0617	0,57
23	6,70	6,10	0,60	0,0938	1,44
24	5,00	4,60	0,40	0,0833	1,30
25	4,30	3,90	0,40	0,0976	1,48
26	4,20	3,90	0,30	0,0741	1,18
27	4,20	3,90	0,30	0,0741	1,18
28	9,80	9,10	0,70	0,0741	1,18
29	8,70	8,10	0,60	0,0714	1,15
30	11,20	10,40	0,80	0,0741	1,18
31	11,10	10,40	0,70	0,0651	1,07
32	9,60	9,00	0,60	0,0645	1,06
			\bar{e}	-0,0173	
			$s(e_i)$	0,0774	

Критичне значення за таблицею Граббса для $n = 2$ становить 2,822. Усі значення G_i є меншими за критичне, за винятком 19-ї пари результатів, яка має бути виключена.

Таблиця 10.Е.5 – Іонна хроматографія (19-ту та 32-гу пари виключено)

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Кількість вимірювань	Середнє значення		Різниця $(z_{i1} - z_{i2})$	Дисперсія $s^2(\bar{z}_i)$
	z_{i1}	z_{i2}		n_i	\bar{z}_i		
1	43,81	46,32	2	45,07	237,95	-2,510	3,150
2	33,84	36,26	2	35,05	647,22	-2,420	2,928
3	65,68	67,71	2	66,70	38,50	-2,030	2,060
4	97,30	99,32	2	98,31	1430,32	-2,020	2,040
5	203,72	211,26	2	207,49	21608,86	-7,540	28,426
6	130,40	134,95	2	132,68	5210,61	-4,550	10,351
7	57,07	58,64	2	57,86	6,95	-1,570	1,232
8	165,67	176,66	2	171,17	12248,85	-10,990	60,390
9	104,35	110,25	2	107,30	2191,13	-5,900	17,405
10	42,40	43,85	2	43,13	301,56	-1,450	1,051
11	89,26	88,62	2	88,94	809,38	0,640	0,205
12	87,16	86,56	2	86,86	695,35	0,600	0,180
13	51,93	55,01	2	53,47	49,29	-3,080	4,743
14	22,37	22,59	2	22,48	1444,80	-0,220	0,024
15	108,73	108,82	2	108,78	2331,40	-0,090	0,004
16	133,55	139,72	2	136,64	5797,99	-6,170	19,034
17	92,64	97,74	2	95,19	1204,06	-5,100	13,005
18	51,65	55,71	2	53,68	46,38	-4,060	8,242
20	73,75	75,22	2	74,49	195,85	-1,470	1,080
21	38,90	39,56	2	39,23	452,01	-0,660	0,218
22	21,50	21,80	2	21,65	1508,58	-0,300	0,045
23	4,20	3,80	2	4,00	3191,17	0,400	0,080
24	3,50	3,20	2	3,35	3265,03	0,300	0,045
25	2,00	1,80	2	1,90	3432,84	0,200	0,020
26	1,40	1,30	2	1,35	3497,60	0,100	0,005
27	1,30	1,20	2	1,25	3509,43	0,100	0,005
28	5,80	5,30	2	5,55	3018,46	0,500	0,125
29	6,80	6,30	2	6,55	2909,57	0,500	0,125
30	8,70	8,00	2	8,35	2718,63	0,700	0,245
31	10,00	9,30	2	9,65	2584,75	0,700	0,245
			N	\bar{z}	$SSD(\bar{z})$	$s^2(\bar{z})$	$s_r^2(\bar{z})$

			60	59,60	86560,84	2984,86	5,890
--	--	--	----	-------	----------	---------	-------

Таблиця 10.Е.6 – Метод Торіна (19-ту та 32-гу пари виключено)

Номер випробування	Паралельні вимірювання		Кількість вимірювань	Середнє значення		Різниця $(x_{i1} - x_{i2})$	Дисперсія $s^2(\bar{x}_i)$
	x_{i1}	x_{i2}		n_i	\bar{x}_i		
1	45,54	49,64	2	47,59	216,12	-4,100	8,405
2	36,08	38,61	2	37,35	622,31	-2,530	3,200
3	67,80	69,90	2	68,85	43,02	-2,100	2,205
4	99,56	101,36	2	100,46	1456,87	-1,800	1,620
5	205,57	213,09	2	209,33	21620,44	-7,520	28,275
6	132,62	136,77	2	134,70	5242,33	-4,150	8,611
7	59,66	60,45	2	60,06	5,00	-0,790	0,312
8	173,04	180,16	2	176,60	13066,53	-7,120	25,347
9	109,41	113,97	2	111,69	2440,25	-4,560	10,397
10	45,77	47,77	2	46,77	240,90	-2,000	2,000
11	93,63	95,25	2	94,44	1033,55	-1,620	1,312
12	88,85	89,09	2	88,97	711,76	-0,240	0,029
13	55,47	58,38	2	56,93	28,79	-2,910	4,234
14	24,70	26,44	2	25,57	1348,44	-1,740	1,514
15	109,29	112,21	2	110,75	2348,27	-2,920	4,263
16	136,94	150,22	2	143,58	6607,89	-13,280	88,179
17	95,89	104,69	2	100,29	1443,92	-8,800	38,720
18	54,84	59,15	2	57,00	28,05	-4,310	9,288
20	60,37	66,65	2	63,51	1,49	-6,280	19,719
21	33,54	36,70	2	35,12	738,27	-3,160	4,993
22	20,12	21,40	2	20,76	1724,83	-1,280	0,819
23	6,70	6,10	2	6,40	3123,81	0,600	0,180
24	5,00	4,60	2	4,80	3305,23	0,400	0,080
25	4,30	3,90	2	4,10	3386,20	0,400	0,080
26	4,20	3,90	2	4,05	3392,03	0,300	0,045
27	4,20	3,90	2	4,05	3392,03	0,300	0,045
28	9,80	9,10	2	9,45	2792,18	0,700	0,245
29	8,70	8,10	2	8,40	2904,25	0,600	0,180
30	11,20	10,40	2	10,80	2651,33	0,800	0,320

31	11,10	10,40	2	10,75	2656,48	0,700	0,245
			N	\bar{x}	$SSD(\bar{x})$	$s^2(\bar{x})$	$s_r^2(\bar{x})$
			60	61,77	88564,41	3053,95	8,829

Дані, наведені в таблиці 10.E.5 і таблиці 10.E.6, були оцінені згідно з процедурою, описаною в ДСТУ EN 14793:2019, для підтвердження еквівалентності Альтернативного методу (AM) і Референтного методу (RM). Статистичні результати та висновки подано в таблиці 10.E.7 і таблиці 10.E.8 для випадку, коли метод іонної хроматографії розглядається як RM, а метод Торіна — як AM, та навпаки.

Таблиця 10.E.7 – Представлення статистичних результатів демонстрації еквівалентності в польових умовах

	Метод Торіна		Метод іонної хроматографії	
Систематичне відхилення				
Загальне середнє значення	\bar{x}	61,77	\bar{z}	59,60
Повторюваність				
Стандартне відхилення повторюваності	$S_r(\bar{x})$	2,971	$S_r(\bar{z})$	2,427
Дисперсія повторюваності	$S_r^2(\bar{x})$	8,829	$S_r^2(\bar{z})$	5,890
Загальна кількість вимірювань	N	60	N	60
	$S_{r,limit}(x)$	$0,051 x + 2,3$	$S_{r,limit}(z)$	$0,051 z + 2,3$
	$S_{r,limit}(\bar{x})$	5,45	$S_{r,limit}(\bar{z})$	5,34
	$S_R(x)$	$0,0841 x - 0,8086$	$S_R(z)$	$0,0678 z + 3,47$
	$S_R(\bar{x})$	4,39	$S_R(\bar{z})$	7,51
	$\frac{S_R(\bar{x})}{\bar{x}}$	0,071	$\frac{S_R(\bar{z})}{\bar{z}}$	0,126
	$S(\bar{x})$	55,26	$S(\bar{z})$	54,63
	$C_1 = \frac{S(\bar{x})}{S(\bar{z})}$	1,0115	$C_1 = \frac{S(\bar{z})}{S(\bar{x})}$	0,9885
	$C_0 = \bar{x} - \frac{S(\bar{x})}{S(\bar{z})} \bar{z}$	1,48	$C_0 = \bar{z} - \frac{S(\bar{z})}{S(\bar{x})} \bar{x}$	-1,46

Таблиця 10.Е.8 – Відповідність критеріям

Критерії перевірки	Отримане значення		Критерій	Висновок (результати прийнятні)
Систематичне відхилення				
Коефіцієнт кореляції	r	0,9984	$r \geq 0,97$	так
Коефіцієнт нахилу	C_1	1,0115	$1 - \frac{S_R(\dot{z})}{\dot{z}} \leq C_1$ $\leq 1 + \frac{S_R(\dot{z})}{\dot{z}}$ $0,874 \leq C_1 \leq 1,126$	так
	C'_1	0,9885	$1 - \frac{S_R(\dot{x})}{\dot{x}} \leq C'_1$ $\leq 1 + \frac{S_R(\dot{x})}{\dot{x}}$ $0,929 \leq C_1 \leq 1,071$	так
Вільний член	C_0	1,48	$ C_0 \leq S_R(\dot{z}) C_0 \leq 7,51$	так
	C'_0	-1,46	$ C'_0 \leq S_R(\dot{x}) C'_0 \leq 4,39$	так
Стандартне відхилення відтворюваності				
	$S_r(\dot{z})$	$2,43 < 5,34$	$S_r(\dot{z}) \leq S_{r,limit}(\dot{z})$	так
	$S_r(\dot{x})$	$2,97 < 5,45$	$S_r(\dot{x}) \leq S_{r,limit}(\dot{x})$	так

Розрахунки, виконані за умови, що референтним методом (RM) з одного боку була іонна хроматографія, а з іншого – метод Торіна, призвели до однакових висновків: обидва методи є еквівалентними.