

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ОДНОРОДНОСТЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

ГОСТ 8.531—85
(СТ СЭВ 4569—84)

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАН Государственным комитетом СССР по стандартам

ИСПОЛНИТЕЛИ

Д. П. Налобин (руководитель темы), **В. А. Сапожников**

ВНЕСЕН Государственным комитетом СССР по стандартам

Член Коллегии **Л. К. Исаев**

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 июля 1985 г. № 2305

к ГОСТ 8.531—85 Государственная система обеспечения единства измерений. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Методика выполнения измерений

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 5.1.2. Формула (5)	$SS_н = \frac{SS_д}{N-1}$.	$\overline{SS}_н = \frac{SS_н}{N-1}$.
Пункт 6.1. Формула (8)	$M_{min} = \frac{64\sigma_н^2}{\Delta^2 A_{CO}}$.	$M_{min} = \frac{64\sigma_н^2}{\Delta^2 A_{CO}} \cdot M$.
Пункт 6.2. Формула (9)	$\Delta_{CO} = 2\sqrt{\frac{1}{3}\Delta^2_{A_{CO}} + \sigma_н}$.	$\Delta_{CO} = 2\sqrt{\frac{1}{3}\Delta^2_{A_{CO}} + \sigma^2_н}$.

(ИУС № 6 1987 г.)

УДК 539.215.4.08 : 006.354 Группа Т86.5

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

Государственная система обеспечения единства измерений

ОДНОРОДНОСТЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методика выполнения измерений

State system for ensuring the uniformity of measurements. Homogeneity of powdered certified reference materials of content. Measurement procedure

ОКСТУ 0008

ГОСТ 8.531—85

(СТ СЭВ 4569—84)

Взамен РД 50—429—83

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 июля 1985 г. № 2305 срок введения установлен

с 01.07.86

Настоящий стандарт устанавливает методику выполнения измерений характеристики однородности стандартных образцов (СО) состава дисперсных материалов. Характеристику однородности СО выражают в виде среднего квадратического отклонения $\sigma_н$ случайной составляющей погрешности от неоднородности для проб заданной массы M. Значение M устанавливают в техническом задании на разработку СО в зависимости от его назначения.

Пояснения терминов, используемых в настоящем стандарте, приведены в справочном приложении 1.

Теоретические основы метода измерения характеристики однородности СО состава дисперсных материалов приведены в справочном приложении 2.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4569—84.

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Измерение характеристики однородности СО состава дисперсных материалов следует выполнять методом, основанным на многократном измерении содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего материала СО с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1985

1.2. Оценку характеристик однородности проводят для всех аттестуемых компонентов СО.

Примечание. По согласованию с Главным центром СО в обоснованных случаях допускается оценивать характеристики однородности только для компонентов-индикаторов. При этом необходимо показать, что для всех остальных аттестуемых компонентов вклад погрешности от неоднородности в погрешность СО практически незначителен.

1.3. Для исследования однородности СО применяют методики выполнения измерений содержания аттестуемого компонента, при использовании которых выполняют одно из следующих условий:

пробу сохраняют, и она может быть проанализирована целиком требуемое число раз;

требуемое число навесок отбирают от предварительно гомогенизированной (например переведенной в раствор) пробы материала.

1.4. Допускаемое значение или оценка среднего квадратического отклонения результатов параллельных определений аттестуемого компонента $\sigma(\mathring{\Delta})$, выполняемых по методике, выбранной в соответствии с п. 1.3, должны удовлетворять соотношению

$$\sigma(\mathring{\Delta}) \leqslant \Delta_д, \qquad (1)$$

где $\Delta_д$ — допускаемое значение погрешности СО.

1.5. При отсутствии методики выполнения измерений, удовлетворяющей требованиям пп. 1.3, 1.4, разрабатывают конкретный способ измерения характеристики однородности СО.

2. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

2.1. К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование; практический опыт применения методик выполнения измерений, выбранных в соответствии с п. 1.3; навыки в обработке результатов наблюдений по схеме однофакторного дисперсионного анализа.

3. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Отбор проб для исследования однородности проводят после приготовления материала СО перед его расфасовкой. От всей массы материала СО случайным образом отбирают N проб заданной массы M. Число отбираемых проб определяют по таблице в зависимости от числа параллельных определений J и значения $\Delta_д/\sigma(\mathring{\Delta})$, обозначаемого Θ.

Число отбираемых проб

Интервал значений для θ	Число параллельных определений J						
	2	3	4	5	6	7	8
До 1,5	90	40	25	18	15	12	11
Св. 1,5 » 2,1	52	27	19	15	13	—	—
» 2,1 » 3,0	31	18	13	12	—	—	—
» 3,0 » 4,2	19	12	11	—	—	—	—
» 4,2	12	—	—	—	—	—	—

4. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. При выполнении измерений характеристики однородности должны быть выполнены следующие операции. Каждую из N проб анализируют J раз. Результаты измерений x_{nj} заносят в таблицу по форме, приведенной в справочном приложении 3. Индексом n нумеруют пробы ($n=1, 2, \ldots, N$), индексом j — определения в каждой пробе ($j=1, 2, \ldots, J$).

4.2. Если исследования однородности занимают длительное время и (или) обеспечить одинаковые условия определений невозможно, то для всех N проб вначале проводят первое определение (получают результаты $x_{11}, x_{21}, \ldots, x_{N1}$ (и так далее до J-го определения ($x_{1J}, x_{2J}, \ldots, x_{NJ}$).

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1. Для оценки характеристики однородности СО проводят следующие расчеты.

5.1.1. Вычисляют суммы квадратов отклонений результатов определений внутри проб SS_e

$$SS_e=\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{J}(x_{nj}-\bar{x}_n)^2 \qquad (2)$$

и между средними арифметическими по пробам

$$SS_н=J\sum_{n=1}^{N}(\bar{x}_n-\bar{\bar{x}})^2, \qquad (3)$$

где $\bar{x}_n$ — среднее арифметическое значение J результатов для x_{nj} для n-й пробы;

$\bar{\bar{x}}$ — среднее арифметическое значение всех NJ результатов x_{nj}.

5.1.2. Вычисляют выборочные средние квадраты отклонений результатов внутри проб $\overline{SS}_e$

$$\overline{SS}_e=\frac{SS_e}{N(J-1)} \tag{4}$$

и между пробами $\overline{SS}_н$

$$SS_н=\frac{SS_н}{N-1}. \tag{5}$$

Характеристику однородности оценивают по формуле

$$\sigma_н=\sqrt{\frac{1}{J}(\overline{SS}_н-\overline{SS}_e)}. \tag{6}$$

Если $\overline{SS}_н\leqslant SS_e$, то полагают

$$\sigma_н=\frac{1}{3}\sqrt{\overline{SS}_e}. \tag{7}$$

5.2. Пример расчета характеристики однородности СО состава черноземной почвы приведен в справочном приложении 4.

6. ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ И МИНИМАЛЬНО ДОПУСКАЕМОЙ МАССЫ ПРОБЫ СО

6.1. Оценку характеристики погрешности средств и методов аттестации СО $\Delta_{A_{CO}}$, соответствующую доверительной вероятности $P=0{,}95$, сравнивают с характеристикой однородности. Если выполнимо соотношение $\sigma_н\leqslant\frac{1}{8}\Delta_{A_{CO}}$, то погрешностью от неоднородности пренебрегают и принимают, что характеристика погрешности СО $\Delta_{CO}=\Delta_{A_{CO}}$.

Массу наименьшей представительной пробы M_{min} вычисляют по формуле

$$M_{min}=\frac{64\sigma_н^2}{\Delta^2 A_{CO}}. \tag{8}$$

6.2. Если погрешность от неоднородности значительная по сравнению со значением $\Delta_{A_{CO}}$, т. е. $\sigma_н>\frac{1}{8}\Delta_{A_{CO}}$, то характеристику погрешности СО Δ_{CO} с учетом погрешности от неоднородности вычисляют по формуле

$$\Delta_{CO}=2\sqrt{\frac{1}{3}\Delta^2_{A_{CO}}+\sigma_н}. \tag{9}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

ПОЯСНЕНИЯ ТЕРМИНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В НАСТОЯЩЕМ СТАНДАРТЕ

Термин	Пояснение
Составляющая погрешности СО от неоднородности	Случайная составляющая $\Delta_н$ погрешности СО, вносимая неоднородностью материала при использовании пробы массой M, представляет собой разность содержаний аттестуемого компонента во всем материале СО A и в данной пробе $A_п$ $\Delta_н = A - A_п$
Аттестуемый компонент	Компонент материала СО, содержание которого является аттестуемой характеристикой СО.
Компонент-индикатор	Аттестуемый компонент, по значению характеристики однородности которого можно оценить характеристику однородности другого аттестуемого компонента
Наименьшая представительная проба	Минимальная масса порции материала СО, при использовании которой в указанных условиях в течение срока действия СО, воспроизводимые образцом значения физической величины находятся в заданных пределах
Межлабораторная аттестация	Метод аттестации СО, основанный на использовании результатов измерений, выполненных независимо несколькими лабораториями с использованием одного и того же или разных методов

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОРОДНОСТИ СО СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Погрешность СО состава дисперсного материала Δ при воспроизведении содержания аттестуемого компонента в определенной его части (пробе) может быть определена формулой

$$\Delta = \widehat{A} - A_п, \qquad (1)$$

где $\hat{A}$ — приписанное при аттестации СО содержание аттестуемого компонента;
$A_{\text{п}}$ — истинное содержание аттестуемого компонента в используемой пробе.

При аттестации одно и то же значение аттестуемой характеристики $\hat{A}$ приписывается всему материалу СО и оценивается как содержание аттестуемого компонента A во всем материале, поэтому погрешность СО можно разделить на две составляющие

$$\Delta=\Delta_A+\Delta_{\text{н}}, \tag{2}$$

где $\Delta_A=\hat{A}-A$;

$$\Delta_{\text{н}}=A-A_{\text{п}}. \tag{3}$$

Значение Δ_A носит систематический характер, так как, очевидно, одинаково для всех частей материала СО и в основном определяется погрешностью средств и методов аттестации. Значение $\Delta_{\text{н}}$, определенное в стандарте как составляющая погрешности СО, вызванная неоднородностью материала, изменяется от пробы к пробе случайным образом. В некоторых случаях, когда для установления значения исследуется определенная часть материала СО, значение Δ_A включает в себя некоторую долю погрешности от неоднородности $\Delta_{\text{н}}$, но, как правило, незначительную. При межлабораторном эксперименте, например, эта доля равна $\Delta_{\text{н}}/\sqrt{K}$, где K — число лабораторий, участвовавших в эксперименте. Поэтому значение $\Delta_{\text{н}}$ должно быть оценено и, при необходимости, учтено полностью как составляющая погрешности СО, а в качестве критерия однородности целесообразно выбрать такое отношение характеристик значений $\Delta_{\text{н}}$ и $\Delta_{A_{\text{СО}}}$, начиная с которого погрешность от неоднородности вносит значительный вклад в погрешность СО. Вклад от неоднородности материала в погрешность СО можно не учитывать, если $\sigma_{\text{н}}<\frac{1}{8}\Delta_{A_{\text{СО}}}$.

2. Непосредственная оценка характеристики однородности невозможна, так как в этом случае погрешность от неоднородности смешивается со случайной составляющей погрешности измерений. Поэтому целесообразно использовать для этих целей метод, основанный на однофакторном дисперсионном анализе экспериментальных результатов, позволяющий по отдельности оценить дисперсии погрешности от неоднородности и случайной составляющей погрешности измерений. При таком способе оценки результат x_{nj} j-го определения аттестуемого компонента в n-й пробе может быть представлен

$$x_{nj}=c+\Delta_n+\Delta_{\text{с}}+\mathring{\Delta}_{nj}, \tag{4}$$

где Δ_n — погрешность от неоднородности для n-й пробы;
$\Delta_{\text{с}}$ — систематическая составляющая погрешности измерений, одинаковая для всех x_{nj};
$\mathring{\Delta}_{nj}$ — случайная составляющая погрешности измерений с дисперсией $\sigma^2(\mathring{\Delta})$;
c — содержание аттестуемого компонента во всем материале.

Несмещенные и состоятельные оценки дисперсий $\sigma_{\text{н}}^2$ и $\sigma^2(\mathring{\Delta})$ могут быть получены лишь в предположении независимости значений $\Delta_{\text{н}}$ и $\mathring{\Delta}$. Это накладывает определенные ограничения на применяемые для исследования однородности методики выполнения измерений.

Для определения достоверности оценки дисперсии $\sigma_{\text{н}}^2$ и связанного с ней значения $\sigma_{\text{н}}$ метод однофакторного дисперсионного анализа удобно трактовать как процедуру проверки нулевой статистической гипотезы H_0: $\sigma_{\text{н}}=0$ против альтернативы, задаваемой критическим значением характеристики однородности,

начиная с которого неоднородность материала вносит статистически значимый вклад в погрешность СО ($H_1: \sigma_н = \frac{1}{8}\Delta_{A_{CO}}$). Качество оценки дисперсии $\sigma_н^2$ в этом случае характеризуется значением ошибки второго рода β, которая при заданных уровнях значимости α и числе определений каждой пробы J зависит от отношения $\sigma_н^2/\overset{\circ}{\sigma}{}^2(\Delta)$ и числа отбираемых проб N.

3. Для хорошо перемешанных дисперсных материалов зависимость характеристики однородности $\sigma_н$ от массы пробы M имеет вид

$$\sigma_н(M) = \frac{b}{M^\gamma}, \qquad (5)$$

где γ изменяется от 0,3 до 0,5, а значение b для данного материала можно считать постоянным, если число частиц, входящих в пробу, достаточно велико.

Формула (5) использована для установления минимально допустимой массы пробы СО, начиная с которой происходит значительное увеличение погрешности СО.

Зависимость (5) можно представить в виде

$$\sigma_н(M) = \sigma_{н_0}\left(\frac{M_0}{M}\right)^\gamma, \qquad (6)$$

где $\sigma_{н_0}$ — характеристика однородности СО, определенная для пробы, массой M_0.

Если неоднородностью материала можно пренебречь, $\sigma_{н_0} < \frac{1}{8}\Delta_{A_{CO}}$, то масса пробы при использовании СО может быть уменьшена до значения

$$M = M_0\left(\frac{\Delta_A}{\sigma_{н_0}}\right)^\gamma \qquad (7)$$

и при этом характеристика погрешности СО Δ_{CO} значительно не увеличится. В этом случае для минимально допустимой массы пробы формула (7) имеет вид

$$M_{min} = M_0\frac{64\sigma_{н_0}^2}{\Delta_{A_{CO}}^2}. \qquad (8)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Номер пробы	Номер определения			
	1	2	...	J
1	x_{11}	x_{12}		
2	x_{21}	x_{22}		
.				
.				
.				
N	x_{N1}	x_{N2}		x_{NJ}

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Справочное

ПРИМЕР РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОРОДНОСТИ СО СОСТАВА ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВЫ

Допускаемое значение погрешности СО $\Delta_д=0{,}25\%$, оценка среднего квадратического отклонения результатов параллельных определений содержания K_2O в черноземной почве $\sigma(\mathring{\Delta})=0{,}11\%$. Таким образом, отношение $\Theta=\frac{0{,}25}{0{,}11}=2{,}3$.

Число параллельных определений $J=3$. По этим данным согласно п. 3.1 (таблица) находят число проб $N=18$.

Заданная масса отбираемых проб $M=1$ г. По результатам анализа 18 отобранных проб составляют таблицу.

Первая графа таблицы — номера отобранных проб. В следующих трех графах записывают результаты трех определений каждой пробы. Например, для первой пробы: 2,18; 2,20; 2,23. Аналогично во всех следующих строках этих граф стоят результаты трех определений K_2O во всех остальных пробах.

По результатам, приведенным в таблице, вычисляют суммы квадратов

$$S\,S_e=0{,}1926$$

$$S\,S_н=0{,}2268$$

и средние квадраты отклонений внутри проб

$$\overline{S\,S}_e=\frac{0{,}1926}{18(3-1)}=0{,}00535$$

и между пробами

$$\overline{S\,S}_н=\frac{0{,}2268}{18-1}=0{,}01335.$$

Результаты измерений массовой доли окиси калия (K_2O) в черноземной почве, %

Номер пробы	Номер определения		
	1	2	3
1	2,18	2,20	2,23
2	2,27	2,20	2,12
3	2,19	2,26	2,05
4	2,34	2,28	2,21
5	2,26	2,36	2,34
6	2,30	2,33	2,28
7	2,07	2,17	2,08
8	2,21	2,26	2,29
9	2,42	2,19	2,27
10	2,22	2,21	2,24
11	2,11	2,14	2,17
12	2,29	2,36	2,18
13	2,11	2,25	2,02
14	2,13	2,28	2,14
15	2,28	2,11	2,21
16	2,23	2,12	2,18
17	2,04	2,20	2,08
18	2,25	2,24	2,13

Оценку характеристики однородности в процентах вычисляют по формуле

$$\sigma_н = \sqrt{\frac{1}{3}(0{,}01334 - 0{,}00535)} = \sqrt{0{,}00266} = 0{,}05\%.$$

Оценка характеристики погрешности межлабораторной аттестации СО $\Delta_{A_{CO}} = 0{,}18\%$. Поскольку $\sigma_н > \frac{1}{8}\Delta_{A_{CO}}$, погрешность от неоднородности следует учесть согласно п. 6.2 как составляющую погрешности СО.

Таким образом, характеристика погрешности СО с учетом погрешности от неоднородности СО равна

$$\Delta_{CO} = 2\sqrt{\frac{0{,}18^2}{3} + 0{,}05^2} = 0{,}23\%.$$

Редактор *М. В. Глушкова*
Технический редактор *Н. С. Гришанова*
Корректор *В. И. Кануркина*

Сдано в наб. 08.08.85 Подп. в печ. 20.11.85 0,75 усл. п. л. 0,75 усл. кр.-отт. 0,58 уч.-изд. л.
Тир. 16 000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 914
gost.e-ecolog.ru