ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.1037— 2024

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Методы планирования измерений и обработки результатов измерений при сличениях

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 206 «Эталоны и поверочные схемы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 апреля 2024 г. № 539-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Методы планирования измерений и обработки результатов измерений при сличениях

State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition of gas mixtures. Methods of measurement design and of data evaluation in comparison

Дата введения — 2024—09—30

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы обработки результатов измерений при сличениях стандартных образцов (СО) газовых смесей (ГС), включая планирование измерений и оценивание неопределенности.

Положения настоящего стандарта могут применяться для обработки результатов измерений при подтверждении калибровочных и измерительных возможностей, испытаниях стандартных образцов, контроле воспроизводимости и стабильности при сопоставлении партий СО, а также проведении межлабораторных сравнительных испытаний.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.776 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования

ГОСТ Р 8.824/ISO Guide 34:2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов

ГОСТ Р 8.976 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава поверочных газовых смесей. Общие технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по [1].

Издание официальное

4 Общие положения

4.1 Сличения могут быть организованы в соответствии с двумя схемами проведения:

- сличение СО ГС с близкими значениями (одинаковым номинальным значением) содержания определяемого компонента с применением газоаналитического прибора в качестве компаратора (схема I);
- сличение результатов измерений идентичных ГС с одним и тем же содержанием определяемого компонента (компонентов) (схема II).

4.2 При реализации схемы I опорные значения содержания определяемого компонента определяют по градуировочной характеристике газоаналитического прибора, которую устанавливают с применением СО ГС более высокого уровня, что обеспечивает метрологическую прослеживаемость опорных значений.

4.2.1 В определенных случаях градуировочная характеристика газоаналитического прибора может быть установлена с использованием сличаемых ГС. Этот подход может быть использован, когда требуется оценить воспроизводимость или контролировать согласованность результатов измерений.

4.2.2 Схема I может быть реализована в частности при испытаниях стандартных образцов, контроле согласованности разных партий СО, проверки компетентности производителей СО. Требования к СО и процедуры их утверждения установлены в ГОСТ Р 8.776, ГОСТ Р 8.824, ГОСТ Р 8.976.

4.3 При реализации схемы II опорное значение содержания определяемого компонента устанавливают с использованием более точного метода измерений или сличением с мерами более высокого уровня.

4.3.1 В определенных случаях опорное значение может быть установлено на основании сличаемых результатов измерений, когда требуется оценить воспроизводимость или согласованность сличаемых результатов измерений.

4.3.2 Схема II может быть реализована в частности при контроле согласованности разных партий СО, межлабораторных сравнительных испытаний для проверки квалификации испытательных лабораторий. Требования к компетентности изготовителей стандартных образцов установлены в ГОСТ Р 8.824.

5 Методы обработки данных при реализации схемы I

5.1 Для сличаемых ГС указаны приписанные значения содержания компонента, c_i, с соответствующими показателями точности. В качестве показателей точности может быть указана расширенная неопределенность измерений $U_{0,95}(c_i)$ (коэффициент охвата $k = 2$) или доверительные границы погрешности.

При сличениях требуется подтвердить, что отклонение действительного значения содержания определяемого компонента от приписанного (номинального) находится в пределах допускаемого отклонения Δ_{lim}, или подтвердить заявленные неопределенности измерений [2].

5.2 Градуировочную характеристику компаратора определяют по одной или двум эталонным ГС и в дальнейшем используют для установления опорных значений для сличаемых ГС.

5.2.1 При использовании одной эталонной ГС оценку содержания компонента в каждой i-й сличаемой ГС опорное значение $\widehat{c_i}$ находят по формуле

$$\widehat{c_i} = c_1^* \frac{I_i}{I_1^*}, \quad (1)$$

где c_1^* — значение содержания определяемого компонента в эталонной ГС,

I_i, I_1^* — показания газоаналитического прибора при измерении содержания компонента в i-ой сличаемой ГС и эталонной ГС соответственно.

Если в условиях повторяемости обрабатывают показания прибора, то в формулу (1) подставляют средние значения показаний

$$\left.\begin{aligned}\overline{I} &= \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} I_{ij},\\ \overline{I_1^*} &= \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} I_{1j}^*,\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

где n — количество повторных измерений в условиях повторяемости измерений для каждой случаемой i-й ГС, $j = 1,\ldots,n$;

I_{ij}, I_{1j}^* — j-е показание газоаналитического прибора при измерении содержания компонента в i-й случаемой ГС и эталонной ГС соответственно.

Стандартную неопределенность опорного значения для i-ой случаемой ГС $u_{\Sigma,rel}(c_i)$ рассчитывают по формуле

$$u_{\Sigma,rel}(c_i) = \sqrt{u_{rel}^2\left(c_1^*\right) + 2\frac{S_{rel}^2}{n}}, \quad (3)$$

где $u_{rel}(c_1^*)$ — стандартная неопределенность эталонной ГС;

S_{rel} — СКО случайной относительной погрешности газоаналитического прибора (СКО повторяемости).

Если в условиях повторяемости обрабатывают повторные результаты измерения содержания определяемого компонента в случаемой ГС, то опорное значение для i-ой случаемой ГС получают по формуле

$$\widehat{c_i} = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\widehat{c_{ij}}, \quad (4)$$

где

$$\widehat{c_{ij}} = c_1^*\frac{I_{ij}}{I_{1j}^*}. \quad (5)$$

Соответствующую стандартную неопределенность вычисляют по формуле

$$u_{\Sigma,rel}(c_i) = \sqrt{u_{rel}^2\left(c_1^*\right) + S_{rel}^2\left(\widehat{c_i}\right)}, \quad (6)$$

где

$$S_{rel}^2\left(\widehat{c_i}\right) = \frac{1}{\widehat{c_i}^2}\frac{1}{n(n-1)}\sum_{j=1}^{n}\left(\widehat{c_{ij}} - \widehat{c_i}\right)^2. \quad (7)$$

5.2.2 При использовании двух эталонных ГС опорное значение содержания компонента в случаемой ГС находят по формуле

$$\widehat{c_i} = \frac{\left(I_i - I_1^*\right)c_2^* + \left(I_2^* - I_i\right)c_1^*}{I_2^* - I_1^*}, \quad (8)$$

где c_1^*, c_2^*, I_1^*, I_2^* — значения содержания компонента в эталонных ГС и показания газоаналитического прибора соответственно;

I_i — показание газоаналитического прибора при измерении содержания компонента в i-й случаемой ГС.

Если в условиях повторяемости обрабатывают повторные показания прибора, то в формулу (8) подставляют средние значения показаний

$$\left.\begin{aligned} \overline{I} &= \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} I_{ij}, \\ \overline{I_1^*} &= \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} I_{1j}^*, \\ \overline{I_2^*} &= \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} I_{2j}^*, \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

где I_{ij}, I_{1j}^*, I_{2j}^* — j-е показания газоаналитического прибора при измерении содержания компонента в i-м сличении ГС и эталонных ГС соответственно.

Стандартную неопределенность опорного значения для i-й сличаемой ГС рассчитывают по формуле

$$u_{\Sigma,rel}\left(\widehat{c_i}\right) = \sqrt{2\frac{\left(c_1^* - c_2^*\right)^2}{\left(\overline{I_1^*} - \overline{I_2^*}\right)^2}\cdot\frac{S_{rel}^2}{n} + u_{rel}^2\left(c^*\right)}, \qquad (10)$$

где S_{rel} — СКО случайной относительной погрешности газоаналитического прибора (СКО повторяемости);

$u_{rel}(c^*)$ — стандартная неопределенность эталонных ГС.

Если в условиях повторяемости обрабатывают повторные результаты измерения содержания определяемого компонента в i-й сличаемой ГС, то опорное значение получают по формуле

$$\widehat{c_i} = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\widehat{c_{ij}}, \qquad (11)$$

где

$$\widehat{c_{ij}} = \frac{\left(I_{ij} - I_{1j}^*\right)c_2^* + \left(I_{2j}^* - I_{ij}\right)c_1^*}{I_{2j}^* - I_{1j}^*}. \qquad (12)$$

Соответствующую стандартную неопределенность вычисляют по формуле

$$u_{\Sigma}\left(\widehat{c_i}\right) = \sqrt{S_{rel}^2\left(\widehat{c_i}\right) + u_{rel}^2\left(c^*\right)}, \qquad (13)$$

где $S_{rel}^2\left(\widehat{c_i}\right)$ — относительное СКО случайной погрешности опорного значения содержания определяемого компонента

$$S_{rel}^2\left(\widehat{c_i}\right) = \frac{1}{\widehat{c_i}^2}\frac{1}{n(n-1)}\sum_{j=1}^{n}\left(\widehat{c_{ij}} - \widehat{c_i}\right)^2. \qquad (14)$$

5.3 Опорное значение содержания определяемого компонента может быть использовано для подтверждения допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения и для подтверждения заявленных неопределенностей.

5.3.1 Для проверки допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения проверяют следующее условие

$$\left|c_i - \widehat{c_i}\right| \le \Delta_{\lim}. \tag{15}$$

При планировании сличений необходимо обеспечить условие $U_{0,95}\left(\widehat{c_i}\right) \le \frac{1}{3} \cdot \Delta_{\lim}$ за счет выбора эталонных ГС и числа повторных измерений в условиях повторяемости.

5.3.2 Для подтверждения заявленных неопределенностей измерений используют критерий E_n

$$E_n = \frac{\left|c_i - \widehat{c_i}\right|}{2\sqrt{u^2\left(c_i\right) + u_\Sigma{}^2\left(\widehat{c_i}\right)}} < 1, \tag{16}$$

где $u^2(c_i)$ — заявленная стандартная неопределенность, соответствующая i-й ГС;

$u_\Sigma\,\widehat{c_i}$ — стандартная неопределенность опорного значения содержания определяемого компонента.

5.4 В случае, описанном в 4.2.1, опорное значение содержания определяемого компонента в сличаемых ГС ($\widehat{c_i}$) определяют по градуировочной характеристике компаратора, установленной с применением сличаемых ГС.

5.4.1 Градуировочную характеристику представляют в виде

$$\hat{I} = a_0 + b\left(\hat{c} - \overline{c}\right), \tag{17}$$

где

$$\left.\begin{aligned} \overline{c} &= \frac{1}{N}\sum_1^N c_i, \\ a_0 &= \frac{\sum_1^N \overline{I_i}}{N}, \\ b &= \frac{\sum_1^N \overline{I_i}\left(c_i - \overline{c}\right)}{\sum_1^N \left(c_i - \overline{c}\right)^2}, \\ \overline{I_i} &= \frac{1}{n}\sum_{j=1}^n I_{ij}, \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

где c_i — значение содержания компонента в i-й сличаемой ГС;

N — количество сличаемых ГС, $I = 1,\ldots, N$;

n — количество повторных измерений в условиях повторяемости измерений для каждой сличаемой i-й ГС, $j = 1,\ldots, n$.

5.4.2 Опорное значение для i-й сличаемой ГС вычисляют по формуле

$$\hat{c}_i = \frac{1}{b}\left(\overline{I_i} - a_0\right) + \overline{c}. \tag{19}$$

5.4.3 В случае, когда значения содержания определяемого компонента представлены с указанием неопределенности $\{c_i, u_i\}$, неопределенность опорного значения $\widehat{c_i}$ вычисляют по формуле

$$u_\Sigma\left(\hat{c}_i\right) = \frac{1}{b}\sqrt{\left(1 + \frac{1}{N} + \frac{\left(\hat{c}_i - \overline{c}\right)^2}{\sum_{i=1}^N \left(c_i - \overline{c}\right)^2}\right)\frac{S_{re\,l}^2}{n} + b^2\left(\frac{\sum_{i=1}^N u_{re\,l}^2\left(c_i\right)}{N^2} + \frac{\left(\hat{c}_i - \overline{c}\right)^2 \sum_{i=1}^N u_{re\,l}^2\left(c_i\right)\left(c_i - \overline{c}\right)^2}{\left(\sum_{i=1}^N \left(c_i - \overline{c}\right)^2\right)^2}\right)}. \tag{20}$$

5.4.4 Если значения содержания определяемого компонента представлены без указания неопределенности, неопределенность по типу А опорного значения $\widehat{c_i}$ для i-й сличаемой ГС вычисляют по формуле

$$u_{\Sigma}(\hat{c}_i) = \frac{S^2_{ост}}{b}\sqrt{\left(1+\frac{1}{N}+\frac{(\hat{c}_i-\bar{c})^2}{\sum_{i=1}^{N}(c_i-\bar{c})^2}\right)}, \quad (21)$$

где

$$S^2_{ост} = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(\bar{l}_i - a_0 - b(c_i-\bar{c})\right)^2}{N-2}. \quad (22)$$

5.4.5 Опорное значение содержания определяемого компонента может быть использовано для подтверждения допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения и для подтверждения заявленных неопределенностей.

5.4.5.1 Для проверки допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения проверяют следующее условие

$$\left|c_i - \widehat{c_i}\right| \le \Delta_{lim}. \quad (23)$$

При планировании сличений необходимо обеспечить условие $U_{0,95}\left(\widehat{c_i}\right) \le \frac{1}{3}\cdot\Delta_{lim}$ за счет выбора количества сличаемых ГС и числа повторных измерений в условиях повторяемости, где $U_{0,95}\left(\widehat{c_i}\right) = 2u\left(\widehat{c_i}\right)$.

5.4.5.2 Для подтверждения заявленных неопределенностей измерений используют критерий E_n

$$E_n = \frac{\left|c_i - \widehat{c_i}\right|}{2\sqrt{u^2(c_i) + u_{\Sigma}{}^2\left(\widehat{c_i}\right)}} < 1, \quad (24)$$

где $u^2(c_i)$ — заявленная стандартная неопределенность, соответствующая i-ой сличаемой ГС;

$u_{\Sigma}(\widehat{c_i})$ — стандартная неопределенность опорного значения содержания определяемого компонента.

6 Методы обработки данных при реализации схемы II

6.1 При реализации схемы II опорное значение c_{ref} содержания определяемого компонента устанавливают с использованием более точного метода измерений или сличением с СО ГС более высокого уровня, что обеспечивает метрологическую прослеживаемость опорного значения.

При оценивании неопределенности опорного значения $u(c_{ref})$ учитывают дополнительные составляющие, обусловленные неоднородностью и нестабильностью.

6.1.1 Для каждой сличаемой ГС представляют результат измерения содержания определяемого компонента и соответствующую расширенную неопределенность $\{c_i, U_{i,0,95}\ (k = 2)\}$.

6.1.2 Для проверки допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения проверяют следующее условие

$$|c_i - c_{ref}| \le \Delta_{lim}. \quad (25)$$

При планировании сличений необходимо обеспечить условие $U_{0,95}(c^*) \le {}^1/_3 \cdot \Delta_{lim}$.

Для подтверждения заявленных неопределенностей измерений используют критерий E_n

$$E_n = \frac{\left|c_i - c_{ref}\right|}{2\sqrt{u^2(c_i) + u^2(c_{ref})}} < 1, \quad (26)$$

где $u^2(c_i)$ — стандартная неопределенность, соответствующая i-му результату;

$u(c_{ref})$ — стандартная неопределенность опорного значения содержания определяемого компонента.

6.2 В случае, описанном в 4.3.1, опорное значение содержания определяемого компонента в сличаемых ГС c_{ref} может быть оценено на основе приписанных значений с соответствующими неопределенностями измерений $\{c_i, U_{i,0,95}\ (k = 2)\}$.

6.2.1 Опорное значение содержания определяемого компонента оценивают по формуле (предварительно проверяют согласованность результатов измерений)

$$c_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^{N} c_i / u_i^2}{\sum_{i=1}^{N} 1/u_i^2}. \quad (27)$$

Соответствующую стандартную неопределенность оценивают по формуле

$$u_{ref}^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N} 1/u_i^2}. \quad (28)$$

6.2.2 Для проверки допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения проверяют следующее условие

$$|c_i - c_{ref}| \le \Delta_{lim}. \quad (29)$$

При планировании сличений необходимо обеспечить условие $U_{0,95}(c_{ref}) \le {}^1/_3 \cdot \Delta_{lim}$.

6.2.3 Для подтверждения заявленных неопределенностей измерений используют критерий E_n

$$E_n = \frac{|c_i - c_{ref}|}{2\sqrt{u^2(c_i) - u_{ref}^2}} < 1. \quad (30)$$

6.2.4 Если значения содержания определяемого компонента представлены без указания неопределенности, опорное значение и соответствующую неопределенность по типу А вычисляют по формулам:

$$c_{ref} = \frac{\sum_{i=1}^{N} c_i}{N}, \quad (31)$$

$$u_{ref}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} (c_i - c_{ref})^2}{N(N-1)}. \quad (32)$$

Для проверки допускаемого отклонения действительного значения от приписанного значения проверяют следующее условие

$$|c_i - c_{ref}| \le \Delta_{lim}. \quad (33)$$

При планировании сличений необходимо обеспечить условие $U_{0,95}(c_{ref}) \le {}^1/_3 \cdot \Delta_{lim}$ за счет выбора количества сличаемых ГС.

Библиография

[1] РМГ 29—2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

[2] ИСО 6143:2001 Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава калибровочных газовых смесей (Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

УДК 543.27 (083.744):006.354 ОКС 17.020

Ключевые слова: стандартные образцы состава газовых смесей, сличения, неопределенность измерения, планирование сличений, подтверждение заявленных неопределенностей

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *И.Ю. Литовкиной*

Сдано в набор 26.04.2024. Подписано в печать 20.05.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч-изд. л. 1,18.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru