ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.1042— 2024

Государственная система обеспечения единства измерений

УЧЕТ И КОНТРОЛЬ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Межлабораторные испытания стандартных образцов при малом количестве лабораторий

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 053 «Основные нормы и правила по обеспечению единства измерений»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2024 г. № 1832-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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения и сокращения 1
4 Анализ вариантов межлабораторного эксперимента 5
5 Порядок планирования, организации и проведения межлабораторного эксперимента 8
6 Установление метрологических характеристик стандартных образцов по результатам измерений в одной лаборатории без подтверждающих измерений 11
7 Установление метрологических характеристик стандартных образцов по результатам измерений в одной лаборатории с подтверждающими измерениями 12
8 Установление метрологических характеристик стандартных образцов по результатам измерений нескольких лабораторий 13
Приложение А (рекомендуемое) Пример программы испытаний стандартных образцов 15
Приложение Б (рекомендуемое) Пример применения алгоритмов расчета метрологических характеристик стандартных образцов 18
Библиография 21

Введение

Одним из способов обеспечения метрологической прослеживаемости аттестованных значений при утверждении типа стандартных образцов является межлабораторный эксперимент. В ГОСТ 8.532 по межлабораторной аттестации описаны содержание и порядок проведения работ, алгоритм расчета метрологических характеристик при условии получения в межлабораторном эксперименте не менее 10 независимых результатов (или 10 лабораторий). Для стандартных образцов ядерных материалов, используемых при измерениях в системе учета и контроля ядерных материалов, это условие, как правило, является нереализуемым, как из-за процедурных и финансовых сложностей при транспортировке урановых материалов, так и в методиках (методах) измерений, значимо различающихся по приписанным значениям погрешностей. Для плутониевых и трансурановых материалов количество лабораторий, имеющих возможность проводить испытания, не превышает 10. Поэтому единственно возможным способом испытаний стандартных образцов ядерных материалов является способ межлабораторных испытаний при малом количестве лабораторий-участников.

В мировой практике испытаний стандартных образцов наивысшей точности этот способ также является основным. При этом в испытаниях участвует либо одна лаборатория, либо значение метрологической характеристики устанавливается по результатам измерений в малом количестве лабораторий, а часть лабораторий участвует только в подтверждающих измерениях для установления отсутствия грубых промахов.

При определении метрологических характеристик стандартных образцов применяется универсальный статистический алгоритм, изложенный в ГОСТ 8.532. При межлабораторных испытаниях стандартных образцов с малым количеством лабораторий участников на результат влияет не правильность статистического алгоритма, а квалификация экспертов, проводящих организацию межлабораторного эксперимента и установление метрологических характеристик стандартных образцов. В связи с этим данный стандарт устанавливает необходимость создания группы экспертов, а также направления его деятельности.

Термин «испытания», использованный в настоящем стандарте, не меняет сути процесса установления метрологических характеристик. Все изложенное в данном стандарте по отношению к стандартным образцам применимо также по отношению к аттестованным объектам.

В стандарте приведены три варианта испытаний стандартных образцов. Первый вариант — испытания стандартного образца только в одной лаборатории. Он применяется в случае, когда испытательная лаборатория владеет методикой (методом) измерений, имеющей погрешность меньшую, чем погрешности методик в остальных лабораториях. В этом случае не имеет никакого смысла проводить подтверждающие измерения.

Второй вариант — испытания стандартного образца в одной испытательной лаборатории с подтверждающими измерениями. Он применяется, когда погрешность методики (метода) измерений в испытательной лаборатории в меньшей степени отличается от погрешностей методик в остальных лабораториях, или при равенстве погрешностей методик испытательная лаборатория имеет больший опыт и квалификацию в проведении измерений метрологической характеристики.

Третий вариант — установление значения метрологических характеристик стандартного образца по результатам измерений в нескольких лабораториях. Он применяется в случае, когда методики (методы) измерений во всех лабораториях имеют близкие погрешности и невозможно выделить приоритетную лабораторию.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

УЧЕТ И КОНТРОЛЬ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Межлабораторные испытания стандартных образцов при малом количестве лабораторий

State system for ensuring the uniformity of measurements. Accounting and control of nuclear materials. Interlaboratory testing of reference materials with a small number of laboratories

Дата введения — 2025—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на процедуры межлабораторных испытаний стандартных образцов и аттестованных объектов (далее — стандартных образцов), предназначенных для применения в системе государственного учета и контроля ядерных материалов. Стандарт устанавливает порядок организации и проведения межлабораторных испытаний стандартных образцов ядерных материалов при малом количестве лабораторий, участвующих в проведении испытаний, а также алгоритмы установления значений метрологических характеристик стандартных образцов, и предназначен для применения в практической деятельности при испытаниях стандартных образцов ядерных материалов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.532—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ

ГОСТ Р 8.609—2018 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы системы государственного учета и контроля ядерных материалов. Основные положения

ГОСТ Р 8.932—2022 Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к методикам (методам) измерений в области использования атомной энергии

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, определения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

Издание официальное

3.1.1

методика (метод) измерений: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

[[1], статья 2, перечисление 11]

3.1.2

аттестация методик (методов) измерений: Исследование и подтверждение соответствия методик (методов) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям.

[[1], статья 2, перечисление 1]

3.1.3

стандартный образец: Материал, достаточно однородный и стабильный в отношении определенных свойств для того, чтобы использовать его при измерении или при оценивании качественных свойств в соответствии с предполагаемым назначением.

[[2], статья 8.19 с примечаниями]

3.1.4

результат (измерения величины): Множество значений величины, приписываемых измеряемой величине вместе с любой другой доступной и существенной информацией.

[[2], статья 5.1]

3.1.5

опорное значение (величины): Значение величины, которое используют в качестве основы для сопоставления со значениями величин того же рода.

[[2], статья 5.3]

3.1.6

погрешность (результата измерения): Разность между измеренным значением величины и опорным значением величины.

[[2], статья 5.16]

3.1.7

правильность измерений: Близость среднего арифметического бесконечно большого числа повторно измеренных значений величины к опорному значению величины.

[[2], статья 5.8]

3.1.8

точность измерений: Близость измеренного значения к истинному значению измеряемой величины.

[[2], статья 5.7]

3.1.9

случайная погрешность (измерения): Составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторных измерениях, проведенных в определенных условиях.

[[2], статья 5.17]

3.1.10

система государственного учета и контроля ядерных материалов; СГУиК ЯМ: Система мероприятий, включающая в себя сбор, регистрацию и анализ информации о количестве, качественном составе и перемещении ядерных материалов и осуществляющаяся путем сплошного непрерывного документального учета всех хозяйственных и технологических операций с ядерными материалами на основе результатов измерений характеристик ядерных материалов, а также проверки достоверности этой информации и ее соответствия фактическому наличию ядерных материалов в местах их нахождения.

[ГОСТ Р 8.609—2018, пункт 3.2]

3.1.11

аттестованный объект системы государственного учета и контроля ядерных материалов; АО СГУиК ЯМ: Объект, для которого установлены одна или более величин, характеризующих состав или свойства ядерных материалов.

[ГОСТ Р 8.609—2018, пункт 3.4]

3.1.12

учет ядерных материалов: Определение количества ядерных материалов, составление, регистрация и ведение учетных и отчетных документов.

[ГОСТ Р 8.609—2018, пункт 3.5]

3.1.13

контроль ядерных материалов: Административный контроль за наличием и перемещением ядерных материалов с целью предотвращения их несанкционированного использования.

[ГОСТ Р 8.609—2018, пункт 3.6]

3.1.14

подтверждающие измерения: Измерения, результаты которых используют для подтверждения всех или некоторых учетных данных учетных единиц, партий ядерных материалов.

[ГОСТ Р 8.609—2018, пункт 3.14]

3.1.15

систематическая погрешность (измерения): Составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или же закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же величины.

[[2], статья 5.19]

3.1.16

условия воспроизводимости (измерений): Один из наборов условий измерений, включающий разные местоположения, разные средства измерений, участие разных операторов и выполнение повторных измерений на одном и том же или аналогичных объектах.

[[2], статья 5.14]

3.1.17

воспроизводимость (измерений): Прецизионность измерений в условиях воспроизводимости измерений.

[[2], статья 5.15]

3.1.18 **чистая воспроизводимость:** Воспроизводимость измерений, обусловленная всеми влияющими на нее факторами, за исключением факторов, влияющих на сходимость измерений.

Примечание — Понятие использовано в ГОСТ Р 8.932—2022 (см. пункт 6.2 и приложение В).

3.1.19

условия повторяемости (измерений): Один из наборов условий измерений, включающий применение одной и той же методики измерений, того же средства измерений, участие тех же операторов, те же рабочие условия, то же местоположение и выполнение повторных измерений на одном и том же или подобных объектах в течение короткого промежутка времени.

Примечание — Наряду с термином «условия повторяемости измерений» используется термин «условия сходимости измерений (условия сходимости)».

[[2], статья 5.10]

3.1.20

повторяемость измерений: Прецизионность измерений в условиях повторяемости измерений.

[[2], статья 5.11]

Примечание — В настоящем стандарте далее использован термин «сходимость».

3.1.21 **параллельные определения:** Многократное проведение в условиях сходимости всей совокупности операций (включая операции подготовки образца или навески к измерению), предусмотренных методикой измерений, заканчивающееся вычислением результата.

3.1.22

косвенное измерение: Измерение, при котором искомое значение величины определяют на основании результатов прямых измерений других величин, функционально связанных с искомой величиной.

[[2], статья 4.20]

3.1.23 **приписанная характеристика погрешности измерений:** Характеристика погрешности любого результата совокупности измерений, полученного при соблюдении требований и правил методики (метода) измерений.

Примечание — Как правило, приводят в свидетельстве об аттестации методики (метода) измерений.

3.1.24 **метролог:** Специалист (группа специалистов), осуществляющий планирование экспериментальных исследований, контроль за их проведением, обработку результатов, необходимые расчеты и оформляющий отчет (протокол) об аттестации методики (метода) измерений или осуществляющий метрологическую экспертизу материалов аттестации методики (метода) измерений.

3.1.25 **межлабораторный эксперимент:** Экспериментальные исследования, проводимые несколькими лабораториями независимо друг от друга с целью испытаний стандартных образцов, оценки составляющих погрешности, оценки влияния факторов.

3.1.26 **межлабораторные испытания стандартного образца:** Межлабораторный эксперимент, проводимый с целью испытаний стандартного образца.

3.1.27 **межлабораторные испытания стандартного образца с подтверждающими измерениями:** Межлабораторные испытания, при которых одна из лабораторий является испытательной, а другие лаборатории — подтверждающими.

3.1.28 **межлабораторные испытания стандартного образца с установлением метрологических характеристик стандартного образца по результатам измерений нескольких лабораторий:** Межлабораторные испытания, при которых аттестованное значение стандартного образца и его погрешность устанавливают по результатам измерений всех участвующих лабораторий.

Примечание — Аттестованное значение может быть получено для стандартного образца на стадии разработки и приводиться в заявке и научно-техническом отчете, направляемых на испытания стандартного образца.

3.1.29 **группа экспертов:** Группа высококвалифицированных специалистов, компетентных в области деятельности лабораторий и применяемых в них методиках (методах) измерений, назначаемая организацией — разработчиком стандартного образца.

Примечание — Группа образуется с целью работы над решением конкретной задачи.

3.1.30 **испытательная лаборатория:** Лаборатория, которая устанавливает для испытуемого стандартного образца значение метрологической характеристики и ее погрешности.

3.1.31 **подтверждающая лаборатория:** Лаборатория, результаты измерений метрологической характеристики стандартного образца которой используются не для установления ее значения, а для обеспечения уверенности в том, что измерения в испытательной лаборатории не имеют грубых промахов.

3.1.32 **метрологические характеристики стандартного образца:** Характеристики, влияющие на результаты измерений, выполняемых с применением данного стандартного образца, нормируемые в технической документации на разработку и выпуск из производства стандартного образца.

3.1.33

ядерный материал: Материал, содержащий или способный воспроизвести делящиеся (расщепляющиеся) ядерные вещества.

[ГОСТ Р 8.609—2018, пункт 3.1]

3.1.34

независимые результаты: Результаты измерений, полученные в разных лабораториях по одной МВИ или в одной лаборатории по различным МВИ.

[ГОСТ Р 8.532—2002, пункт 3.8]

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

ГСО — государственный стандартный образец (стандартный образец утвержденного типа);

МВИ — методика (метод) измерений;

НСП — неисключенная систематическая составляющая погрешности;

ОСО — отраслевой стандартный образец (стандартный образец, тип которого не утвержден);

СКО — среднее квадратическое отклонение;

СО — стандартный образец;

МХ СО — метрологические характеристики стандартного образца;

ЯМ — ядерный материал.

4 Анализ вариантов межлабораторного эксперимента

4.1 Погрешность результатов измерений, полученных при испытаниях СО, можно выразить в виде

$$\Delta = \Delta_{сх} * \Delta_{вс} + \Delta_{пр}, \quad (4.1)$$

где * — знак суперпозиции составляющих $\Delta_{сх}$, $\Delta_{вс}$, $\Delta_{пр}$, которые представляют собой следующее:

$\Delta_{сх}$ — составляющая погрешности, обусловленная случайными факторами, действующими в условиях сходимости. То есть когда результаты измерений получают по одной и той же МВИ на основе параллельных определений, выполненных на одном и том же образце (пробе) или однородных образцах, в одинаковых условиях (практически в одно и то же время, одним исполнителем, с применением одного и того же средства измерений). Эта составляющая погрешности является случайной и может быть уменьшена путем проведения многократных измерений;

$\Delta_{вс}$ — составляющая погрешности, обусловленная факторами, действующими только в условиях воспроизводимости измерений (без учета действия факторов в условиях сходимости). То есть когда результаты измерений получают разные исполнители, в разное время, с использованием разных экземпляров (или даже типов) средств измерений, различных модификаций МВИ, при этом эффективная оценка этой составляющей возможна только при условии выполнения большого количества параллельных определений в условиях сходимости. При этом если измерения проводятся в одной лаборатории, не все из перечисленных факторов оказывают влияние на разброс результатов измерений. Действительно, в одной лаборатории измерения проводят в разное время и разные исполнители, но обычно на одном и том же средстве измерений;

$\Delta_{пр}$ — составляющая погрешности, которая характеризует правильность измерений.

4.2 При этом $\Delta_{сх}$ — это случайная составляющая погрешности, $\Delta_{пр}$ — систематическая составляющая погрешности. Составляющая погрешности $\Delta_{вс}$ в зависимости от схемы испытаний может быть как случайной, так и систематической.

По отношению к совокупности результатов измерений, полученных в условиях сходимости (одно и то же время, средство измерений, исполнители), $\Delta_{вс}$ — систематическая погрешность. По отношению к совокупности результатов измерений, полученных в условиях межлабораторной воспроизводимости, $\Delta_{вс}$ — случайная погрешность.

4.2.1 Относительность понятий «случайная» и «систематическая» погрешность на примере с использованием градуировки

Если при измерениях в течение длительного времени используется одна и та же градуировочная зависимость, то погрешность ее построения является систематической по отношению ко всем полученным результатам. Если градуировочная зависимость строится заново при каждом измерении, то погрешность ее построения войдет в случайную погрешность результата измерения.

4.2.2 Относительность понятий «случайная» и «систематическая» погрешность применительно к $\Delta_{вс}$

Пусть в *m* лабораториях по одной и той же МВИ на одном и том же материале с принятым опорным значением определяемой величины получены *m* оценок $\Delta_{вс}$, как разности между опорным и измеренным значениями. Тогда *i*-я оценка является оценкой систематической погрешности *i*-й лаборатории. Но эта же оценка является *i*-й реализацией случайной величины на множестве *m* оценок всех лабораторий. В качестве характеристик этой случайной величины можно принять математическое ожидание $M(\Delta_{вс})$ и среднее квадратическое отклонение на множестве всех лабораторий — $\sigma(\Delta_{вс})$, которое будет характеризовать разброс возможных реализаций $\Delta_{вс}$. Математическое ожидание $M(\Delta_{вс})$, в свою очередь, равно $\Delta_{пр}$.

4.3 Рассмотрение составляющих погрешности с учетом 4.2 необходимо при планировании экспериментальных исследований для установления метрологических характеристик стандартного образца — аттестованного значения и погрешности. Для этого рассчитывают все составляющие погрешности измерений.

Наиболее просто оценить $\sigma_{сх}$ — характеристику составляющей погрешности $\Delta_{сх}$, обусловленной случайными факторами, действующими в условиях сходимости. Эта характеристика может быть получена из результатов многократных измерений (параллельных определений) материала СО. Детальное рассмотрение таких исследований описано в разделе 5. При этом следует учитывать два обстоятельства. Первое — в общем случае для разных лабораторий и даже для разных исполнителей эта составляющая погрешности может быть разной. Второе — для некоторых МВИ (например, гравиметрических)

невозможно дважды измерить одну и ту же пробу. Если материал СО неоднороден, то неоднородность будет вносить вклад в получаемую величину $\sigma_{сх}$. Влияние неоднородности можно учесть на основе априорных данных или путем проведения эксперимента по методу однофакторного дисперсионного анализа и последующего учета рассчитанной характеристики неоднородности.

По результатам специально спланированных многократных измерений можно оценить и характеристику $\sigma_{вс}$ (воспроизводимости) погрешности $\Delta_{вс}$, рассматриваемую как случайную величину. Однако при этом необходимо варьировать (рандомизировать) все факторы, влияющие на эти составляющие погрешности.

Рандомизация факторов, влияющих на результаты измерений, может потребовать очень большого количества измерений, возможно такого, какое практически нельзя выполнить. В качестве иного решения предлагается использование дополнительной информации, позволяющей оценить влияние на погрешность результатов измерений, если не всех, то хотя бы части факторов внутрилабораторной и межлабораторной воспроизводимости, и затем расчетным путем (суммированием составляющих погрешности от разных факторов) определить погрешность результатов испытаний СО. Детальное описание такого подхода приведено в разделе 8.

4.4 Рассмотрение двух примеров использования дополнительной информации приведено в 4.4.1 и 4.4.2.

4.4.1 Межлабораторный эксперимент между двумя лабораториями (m = 2), проводящими измерения по одной МВИ

Допущения:

В каждой лаборатории в условиях сходимости было проведено по n измерений материала стандартного образца и в результате получены средние значения X_1 и X_2 и оценки СКО $\sigma_{сх1}$ и $\sigma_{сх2}$. При этом отличие $\sigma_{сх1}$ и $\sigma_{сх2}$ друг от друга оказалось незначимым (установлено путем проверки по критерию Фишера).

Используя дополнительные данные, расчетным способом оценено СКО воспроизводимости, которое оказалось равным $\sigma_{вс}$ (и, естественно, для обеих лабораторий одинаковым, поскольку используется одна и та же МВИ).

Распределения погрешностей — как $\Delta_{сх}$, так и $\Delta_{вс}$ — нормальные.

Таким образом, можно сказать, что граница погрешности результата измерений X_i при доверительной вероятности P для i-ой лаборатории равна

$$\Delta_i = \sqrt{\frac{t_{(P,\,\nu_{eff})}\cdot\sigma^2_{сх_i}}{\sqrt{n}} + \left(u_{(P,\,\infty)}\cdot\sigma_{вс}\right)^2}, \qquad (4.2)$$

где $t_{(P,\nu_{eff})}$ — квантиль распределения Стьюдента с ν_{eff} степенями свободы;

$u_{(P,\infty)}$ — квантиль нормального распределения.

Для значения P = 0,95 и нормального закона распределения при бесконечном числе степеней свободы $u_{(P,\infty)}$ = 1,96 (при расчетном значении $\sigma_{вс}$ можно считать, что оно получено при бесконечном числе степеней свободы); значение $t_{(0,95,\,\nu_{eff})}$ в зависимости от количества степеней свободы $\nu_{eff} = n - 1$ можно найти в справочнике по математической статистике. Необходимо отметить, что формула (4.2) суммирует две случайные величины. Эта формула не точна (она точна асимптотически, при n стремящемся к бесконечности).

Для практических расчетов применение этой формулы (как и ряда других в данном стандарте) допустимо из-за простоты формулы и малого значения составляющей, обусловленной расчетом (округлением при расчетах).

Для данного материала СО в первой лаборатории получен результат $X_1 \pm \Delta_1$; во второй лаборатории — $X_2 \pm \Delta_2$.

Необходимо проанализировать разность средних значений X_1 и X_2. Если бы $\sigma_{вс}$ равнялась нулю, то при сделанных предположениях разность средних значений можно считать незначимо отличающейся от нуля при уровне значимости Q, если выполняется неравенство

$$\left|X_1 - X_2\right| \le t_{Q,(2n-2)}\sqrt{\frac{\sigma^2_{сх1} + \sigma^2_{сх2}}{n}}. \qquad (4.3)$$

Коэффициент Стьюдента, входящий в (4.3), должен соответствовать числу степеней свободы не $(2n - 2)$, а некоему эффективному числу ν_{eff}, которое меньше, чем $(2n - 2)$, однако при большом числе n этой разницей можно пренебречь.

Поскольку $\Delta_{вс} \neq 0$, математическое ожидание разности $|X_1 - X_2|$ заведомо отлично от нуля, и поэтому с помощью критерия, аналогичного (4.3), следует проверить гипотезу о правильности оценки величины $\sigma_{вс}$. Для этого воспользуемся следующим приближенным критерием:

$$|X_1 - X_2| \leq \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}, \tag{4.4}$$

где Δ_1, Δ_2 — вычисленные по формуле (4.2) границы погрешности результатов измерений для первой и второй лабораторий соответственно (согласно сделанному выше предположению $\Delta_1 \approx \Delta_2 \approx \Delta$).

Величина правой части неравенства (4.4) (значение критерия) зависит от $\sigma_{вс}$, и по сути этот критерий проверяет значимость разности $|X_1 - X_2|$ при $Q = 1 - P$, обусловленной влиянием не только факторов сходимости, но и влиянием факторов воспроизводимости. Если критерий (4.4) не выполняется, это свидетельствует о том, что фактическая величина $\sigma_{вс}$ больше величины, приписанной МВИ метрологом, например вследствие того, что метролог учел не все факторы, влияющие на $\sigma_{вс}$. В этом случае СО не может быть испытан, поскольку границы погрешности измерений по существу неизвестны. Единственный остающийся вариант — считать величину $\sigma_{вс}$ неизвестной и оценить ее по разности результатов измерений X_1 и X_2:

$$\sigma_{вс} = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{2}}. \tag{4.5}$$

При этом границу погрешности аттестованного значения СО надо вычислять по формуле

$$\Delta_{0,95}(A_{СО}) = \sqrt{\frac{\left[t_{0,95,(1)}(X_1 - X_2)\right]^2}{2} + t^2_{0,95,(n-1)}\frac{\sigma^2_{сх1} + \sigma^2_{сх2}}{n}}, \tag{4.6}$$

но $t_{0,95,(1)} = 12{,}7$ и в результате будет получено очень большое значение границ погрешности аттестованного значения СО, которое окажется неприемлемым.

Если критерий (4.4) выполнен, то величина $\sigma_{вс}$ оценена верно, но и границы погрешности измерений в каждой лаборатории действительно определяются формулой (4.2). В этом случае в качестве аттестованного значения стандартного образца $A_{СО}$ надо принять среднее арифметическое

$$A_{СО} = \frac{X_1 + X_2}{2}. \tag{4.7}$$

Погрешность аттестованного значения СО в этом случае вычисляют по формуле

$$\Delta_{0,95}(A_{СО}) = 1{,}96 \cdot \sqrt{\sigma^2_{вс} + \frac{\sigma^2_{сх1} + \sigma^2_{сх2}}{n}} \tag{4.8}$$

или через интервальные оценки

$$\Delta(A_{СО}) = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}{2}}. \tag{4.9}$$

4.4.2 Пример, когда измерения в двух лабораториях проводятся по одной и той же МВИ, но в первой лаборатории предприняты специальные меры по уменьшению погрешности измерений, например применены более точные весы, мерная посуда, стабилизированы источники электропитания аппаратуры и т. д. В результате расчетов погрешности метрологом оказалось, что $\Delta_1 < \Delta_2$. В этом случае критерий правильности оценки величин $\sigma_{вс}$ будет также выражаться неравенством (4.4), но при расчете аттестованного значения СО и границ погрешности использовать формулы (4.5) и (4.6) некорректно вследствие неравноточности результатов измерений.

Учесть неравноточность результатов измерений можно путем использования статистических весовых коэффициентов, которые, как известно из математической статистики, обратно пропорциональны дисперсиям результатов измерений, то есть, считая Δ_i распределенными нормально,

$$W_i = \left(\frac{1{,}96}{\Delta_i}\right)^2. \tag{4.10}$$

Если критерий (4.4) выполнен, то в качестве аттестованного значения СО принимают величину

$$A_{CO} = \frac{\sum_{i=1}^{2} X_i W_i}{\sum_{i=1}^{2} W_i}. \quad (4.11)$$

В качестве погрешности аттестованного значения принимают наибольшее из значений экспериментальной ($\Delta_Э$) или теоретической ($\Delta_Т$) погрешности, вычисленных по формулам

$$\Delta_Т = \frac{1{,}96}{\sqrt{\sum_{i=1}^{2} W_i}}, \quad (4.12)$$

$$\Delta_Э = 1{,}96 \cdot \sqrt{\frac{F}{\sum_{i=1}^{2} W_i}}, \quad (4.13)$$

где F — взвешенная сумма квадратов отклонений от средневзвешенного значения, вычисленного по формуле (4.11)

$$F = \sum_{i=1}^{2} \left(X_1 - A_{CO}\right)^2 \cdot W_i. \quad (4.14)$$

Если погрешность второй лаборатории превышает погрешность первой лаборатории в несколько раз, то расчет аттестованного значения по формуле (4.11) и погрешности по формулам (4.12) или (4.13) практически не повлияет на значения, полученные первой лабораторией. В этом случае межлабораторный эксперимент может служить лишь подтверждением значений, полученных первой лабораторией, и испытания СО по сути будут проводиться по результатам первой лаборатории.

4.4.3 Из представленных в 4.4.1 и 4.4.2 примеров можно сделать следующие выводы:

а) перед организацией межлабораторного эксперимента целесообразно провести оценивание погрешности измерений по дополнительным данным для каждой лаборатории;

б) результаты межлабораторного эксперимента могут являться критерием правильности оценивания погрешности измерений по дополнительным данным;

в) при правильности оценивания погрешности измерений по результатам межлабораторного эксперимента погрешность результатов измерений при испытаниях СО может быть уменьшена в сравнении со значением погрешности, оцененным по результатам одной лаборатории;

г) при значительном отличии друг от друга погрешностей измерений в различных лабораториях может оказаться целесообразным проводить испытания СО только в одной (получающей наиболее точные результаты) лаборатории;

д) в случае г) результаты других лабораторий (получающих менее точные результаты) могут быть использованы для подтверждения результатов наиболее точной лаборатории.

Общие подходы к оцениванию аттестованного значения и погрешности СО рассмотрены в следующих разделах.

5 Порядок планирования, организации и проведения межлабораторного эксперимента

5.1 Выбор лабораторий

Выбор лабораторий должна осуществлять группа экспертов. Группа экспертов назначается приказом организации — разработчика стандартного образца. Приказ подписывается руководителем организации, согласовывается главным метрологом организации-разработчика и главным метрологом ГНМЦ Госкорпорации «Росатом», а также главными метрологами организаций, эксперты которых включаются в состав группы экспертов.

Группа экспертов принимает решение о привлечении лаборатории для проведения межлабораторного эксперимента исходя из следующих приоритетов:

а) наличие МВИ, аттестованной в соответствии с нормативными документами;

б) регулярное подтверждение показателей точности, сходимости и воспроизводимости МВИ путем проведения внутрилабораторного контроля;

в) наличие данных, позволяющих экспертным путем оценить показатели точности, сходимости и воспроизводимости МВИ;

г) применение в МВИ средств измерений с известными метрологическими характеристиками, адекватность применяемых измерительных и вспомогательных процедур, процедур подготовки проб.

Перечисление а) важно по следующей причине. Некоторые МВИ имеют двойное применение — они применяются не только для целей учета и контроля ЯМ, но и, например, для контроля стабильности технологических процессов. В последнем случае при аттестации МВИ составляющая погрешности, обусловленная факторами воспроизводимости, могла не оцениваться или оцениваться при недостаточном уровне рандомизации. В то же время учет данной составляющей погрешности важен для планирования и оценивания результатов межлабораторного эксперимента (см. раздел 4). Если вся необходимая достоверная информация об МВИ присутствует, группа экспертов может сделать обоснованные выводы о метрологических характеристиках МВИ с использованием формул раздела 8, сделать предварительные оценки погрешности результатов измерений при испытаниях СО для всех описанных ниже возможных схем испытаний.

Если достоверность данных о метрологических характеристиках МВИ вызывает сомнения, то группа экспертов путем анализа данных, указанных в перечислениях а), б) и в), делает экспертные оценки их значений. Если данных недостаточно, то, возможно, потребуется дополнительное изучение возможностей применяемых МВИ, включая анализ МВИ в лаборатории, ее применяющей, а также проведение предварительного межлабораторного эксперимента (сличения).

Работа группы экспертов на этой стадии должна закончиться выбором лабораторий и одной из приведенных в этом разделе возможных схем испытаний СО.

Примечание — Если окажется, что только для одной лаборатории имеются достоверные данные о метрологических характеристиках МВИ, или метрологические характеристики МВИ[1)] одной лаборатории лучше, чем МВИ других лабораторий, то должна быть выбрана схема испытаний в соответствии с разделом 6. Если одна лаборатория имеет наилучшие метрологические характеристики, но несколько других имеют сравнимые метрологические характеристики, то может быть выбрана схема испытаний в соответствии с разделом 7. Если несколько лабораторий имеют близкие метрологические характеристики, то должна быть выбрана схема испытаний в соответствии с разделом 8.

5.2 Планирование межлабораторных сличительных измерений и выбор МВИ

5.2.1 Задачами группы экспертов являются:

- планирование и координация экспериментов;
- принятие решений по количеству измерений в каждой лаборатории, по формам их представления и по количеству требуемых значащих цифр;
- назначение лица, ответственного за статистическую обработку экспериментальных данных;
- принятие решения о назначении лаборатории, где будут проводиться испытания СО;
- назначение лица, ответственного за выполнение измерений по программе испытаний;
- рассмотрение инструкций, которые могут быть направлены в лаборатории в дополнение к их МВИ;
- рекомендации по улучшению метрологических характеристик МВИ;
- установление окончательных значений метрологических характеристик СО;
- принятие решений, когда требуются дальнейшие действия (например, когда некоторые лаборатории не подтвердили результаты измерений, полученные в испытательной лаборатории).

5.2.2 На первом этапе работы группа экспертов разрабатывает программу испытаний для испытательной и подтверждающих лабораторий. Программа испытаний должна определить цели, предлагаемые к измерениям образцы (пробы), схемы испытаний СО.

В программу включается следующая информация:

- название и адрес организации — разработчика стандартного образца;
- фамилия и адрес лица, ответственного за выполнение измерений по программе испытаний, и других специалистов, задействованных в реализации программы;
- цель программы;
- название и адрес лаборатории или лабораторий, выполняющих программу или части программы (например, отбор, упаковка и рассылка образцов (проб), исследование однородности материала стандартного образца) и число участников;

[1)] В настоящем стандарте применен термин «метрологические характеристики МВИ», использованный в [3].

- описание проб материала СО;
- описание информации, которая предоставляется участникам, и календарный план всех этапов работ;
- предполагаемые сроки начала и окончания измерений;
- информация о методах или МВИ, которые могут потребоваться участникам для выполнения измерений;
- перечень сведений, которые должны представить участники, в том числе необходимое количество параллельных измерений (определений), число значащих цифр в результатах измерений, единицы измерения, способ калибровки средства измерения и используемые при этом эталоны, формат выходных данных и т. д.;
- описание степени конфиденциальности результатов измерений.

Пример программы экспериментов для подтверждающей лаборатории приведен в приложении А.

5.2.3 Следует также уделить внимание подготовке образцов (проб) стандартного образца перед их рассылкой в лаборатории. Образцы (пробы) должны отбираться от материала СО произвольным образом, количество материала должно быть достаточным для выполнения измерений в каждой лаборатории с учетом возможности случайных потерь при отборе проб или при проведении измерений. Упаковка образцов (проб) должна обеспечивать удобство в работе и стабильность материала пробы.

Для материала СО должна быть предварительно оценена характеристика однородности затем, чтобы любые результаты, позже идентифицированные как экстремальные, не приписывались вариации от неоднородности.

Подготовленные образцы (пробы) направляются в участвующие лаборатории для проведения измерений одновременно.

5.2.4 При проведении измерений в лабораториях операторы должны выполнять все процедуры, установленные в МВИ, а также (крайне важно для нестабильных материалов) соблюдать сроки проведения измерений. Если группа экспертов предложила некоторые усовершенствования МВИ, то перед началом измерений СО эти усовершенствования должны быть опробованы и усвоены операторами. Результаты измерений должны быть занесены в специальные формы, разработанные группой экспертов. Если в процессе измерений произошли отклонения от процедур, предусмотренных в МВИ или в усовершенствованиях, то эти отклонения должны быть приведены в итоговом отчете лаборатории о проведенных измерениях.

5.3 Оценивание результатов межлабораторного эксперимента

На основании результатов, полученных из испытательной лаборатории, рассчитывается значение метрологической характеристики и ее погрешность в соответствии с алгоритмом, приведенным в разделе 6. Количество результатов, полученных в испытательной лаборатории, должно быть представительным (не менее 20). При этом эксперимент следует спланировать так, чтобы результаты были получены в разные дни и разными операторами, чтобы исключить возможный систематический сдвиг среднего значения, обусловленный временным и человеческим факторами.

После получения результатов измерений от лабораторий, участвующих в работе, проводится их предварительный статистический анализ. Статистическая модель и используемые методы анализа данных должны быть документированы наряду с кратким описанием обоснования их выбора. При статистическом моделировании оценивается:

- сходимость, воспроизводимость и правильность результатов проводимых измерений;
- МВИ, используемые для оценки аттестованного значения;
- число участвующих лабораторий;
- количество повторных измерений, которые проводились на каждом образце (пробе);
- методы, используемые для выявления выбросов результатов.

Анализ результатов измерений, как статистическая задача, предусматривает следующие этапы:

- проверка полученных результатов на наличие грубых промахов;
- обработка выбросов;
- отбраковка, в случае необходимости, лабораторий по соответствующим критериям.

При этом следует применять методы, позволяющие свести к минимуму влияние экстремальных результатов.

Окончательный статистический анализ проводится в соответствии с разделом 7 или 8 в зависимости от выбранной модели межлабораторного эксперимента.

6 Установление метрологических характеристик стандартных образцов по результатам измерений в одной лаборатории без подтверждающих измерений

Данный раздел посвящен испытаниям СО в случае, когда по результатам предварительного межлабораторного сличения или по экспертным оценкам, базирующимся на косвенных данных (включающим, в том числе, и результаты аттестации МВИ), выбрана одна лаборатория. Подтверждающие измерения при этом не проводятся.

Приведенный ниже алгоритм применяют при выполнении следующих требований:

а) характеристики стандартных образцов определяют с применением аттестованных МВИ, для которых известна величина θ — чистая воспроизводимость (НСП) МВИ, которое не должно превышать допускаемой погрешности результатов испытаний стандартных образцов, установленной в техническом задании;

б) результаты отдельных измерений по МВИ подчиняются нормальному закону распределения.

При установлении аттестованного значения СО — A_{CO} и погрешности аттестованного значения $\Delta(A_{CO})$ проводят многократные измерения метрологической характеристики СО. Отдельный результат измерения X_i может быть получен как прямыми, так и косвенными измерениями, то есть значение X_i получают из результатов измерений l величин $a_{1i}, a_{2i}, \ldots a_{li}$:

$$X_i = f(a_{1i}, a_{2i}, \ldots a_{li}). \tag{6.1}$$

Вычисляют среднее значение аттестованного значения по формуле

$$A_{CO} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_i \tag{6.2}$$

и среднее квадратическое отклонение по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(A_{CO} - X_i\right)^2}{n-1}} \tag{6.3}$$

Здесь $n > 15$ — количество параллельных определений (количество параллельных определений может быть уменьшено, если априори известно, что погрешность результатов испытаний будет удовлетворять условиям технического задания на СО и при малом количестве n).

Проверяют гипотезу о нормальном законе распределения результатов параллельных определений. Несоответствие результатов нормальному распределению, как правило, свидетельствует о промахах при измерениях. В этом случае необходимо повторить всю серию измерений.

Доверительные границы (интервал) случайной погрешности результата измерений для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ вычисляют по формуле

$$\varepsilon = \frac{t_{(n-1),0,95} \cdot S}{\sqrt{n}}, \tag{6.4}$$

где $t_{(n-1),0,95}$ — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 для $(n - 1)$ степеней свободы.

Погрешность результатов испытаний Δ_{CO} вычисляют по формуле

$$\Delta_{CO} = \sqrt{\varepsilon^2 + \theta^2}, \tag{6.5}$$

где θ — значение чистой воспроизводимости (НСП) МВИ, использованной при испытаниях СО.

Если результаты получены косвенными измерениями, и для каждой величины $a_{1i}, a_{2i}, \ldots a_{li}$ известны значения чистой воспроизводимости (НСП) МВИ θ_i, то θ вычисляют по формуле

$$\theta = K \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{l}\left(\partial f / \partial a_i\right)^2 \cdot \theta_i^2}. \tag{6.6}$$

Коэффициент K принимают равным 1, если одна из составляющих погрешности в три или более раз превышает сумму всех остальных составляющих, в противном случае коэффициент K принимают равным 1,1.

Значение погрешности аттестованного значения СО $\Delta(A_{CO})$ вычисляют по формуле

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\Delta_{CO}^2 + (1{,}96 \cdot \sigma_н)^2}, \quad (6.7)$$

где $\sigma_н$ — среднее квадратическое отклонение погрешности от неоднородности СО.

7 Установление метрологических характеристик стандартных образцов по результатам измерений в одной лаборатории с подтверждающими измерениями

Раздел посвящен испытаниям СО в случае, когда по результатам предварительного межлабораторного сличения или по экспертным оценкам, базирующимся на косвенных данных (включающим, в том числе, и результаты аттестации МВИ), выбрано ограниченное количество лабораторий m ($m < 10$), которые могут быть привлечены к испытаниям. При этом установлено, что одна из лабораторий может быть признана в качестве испытательной, то есть ее результаты измерений будут участвовать в расчете аттестованного значения СО и его погрешности, а другие лаборатории могут быть признаны в качестве подтверждающих, то есть их результаты измерений будут использоваться только для подтверждения отсутствия грубых промахов в результате испытаний СО. Практически, при работе с ядерными материалами количество лабораторий m не будет превышать шесть-восемь.

Для этого рассчитывают средневзвешенное значение результатов подтверждающих измерений

$$A = \frac{\sum_{k=1}^{m} A_k W_k}{\sum_{k=1}^{m} W_k}, \quad (7.1)$$

$$W_k = \left(\frac{1{,}96}{\Delta_{CO_k}} \right)^2, \quad (7.2)$$

где m — количество лабораторий, участвующих в подтверждающих измерениях;

k — порядковый номер лаборатории;

W_k — статистический вес результата измерения k-й лаборатории;

A_k — результат измерений, полученный в k-й лаборатории;

Δ_{CO_k} — погрешность результатов испытаний k-й лаборатории, определенная в соответствии с разделом 6.

Далее рассчитывают погрешность средневзвешенного значения подтверждающих результатов измерений

$$\Delta_{подтв} = \sqrt{\sum_{k=1}^{m} \left(\Delta_{CO_k} \cdot \left(\frac{W_k}{\sum_{k=1}^{m} W_k} \right) \right)^2} \quad (7.3)$$

и проверяют отсутствие значимого расхождения средневзвешенного значения A с результатом, полученным в испытательной лаборатории $A_{атт}$ по критерию

$$|A - A_{атт}| \le \sqrt{\Delta_{подтв}^2 + \Delta_{атт}^2}, \quad (7.4)$$

где $\Delta_{атт}$ — погрешность результата $A_{атт}$, полученного в испытательной лаборатории.

Если критерий (7.4) выполняется, то результаты испытаний признаются удовлетворительными, а испытания — состоявшимися. Стандартному образцу присваивается аттестованное значение A_{CO}, равное $A_{атт}$, с погрешностью $\Delta(A_{CO})$, равной $\Delta_{атт}$.

Если имеет место значимое расхождение средневзвешенного результата подтверждающих лабораторий с результатом испытательной лаборатории, то группа экспертов должна проанализировать причины неудовлетворительного результата и разработать план дальнейших действий.

Пример — Один из подтверждающих результатов имеет наибольший статистический вес (наименьшее значение Δ_{COk}) при наибольшем отклонении результата измерения A_k от результата испытательной лаборатории. При этом, если в подтверждающих измерениях участвовало еще несколько лабораторий, может быть принято решение об исключении данного результата из группы подтверждающих и проведен повторный расчет по оценке значимости расхождений. Если же в подтверждающих измерениях участвовало всего две лаборатории, то такой «аномальный» результат исключать нельзя. Целесообразно спланировать и провести дополнительный эксперимент по подтверждению результатов испытаний, возможно с привлечением новой лаборатории. При получении вновь неудовлетворительных результатов испытания СО признаются неудачными и должна быть назначена другая испытательная лаборатория. Эксперимент по испытаниям СО при этом должен быть проведен заново.

8 Установление метрологических характеристик стандартных образцов по результатам измерений нескольких лабораторий

8.1 Применение нескольких аттестованных МВИ, основанных на различных методах

Предполагается, что для испытаний СО применяются аттестованные МВИ, основанные на различных методах и имеющие разные погрешности, например для определения массовой доли урана применяются титриметрическая и кулонометрическая МВИ. В этом случае эти МВИ могут иметь значимые систематические расхождения друг с другом. Поэтому прежде чем рассчитывать аттестованное значение СО, необходимо убедиться в их отсутствии.

Если по двум различным МВИ получены в соответствии с разделом 7 значения метрологической характеристики СО, равные A_1 и A_2, и соответствующие погрешности результатов испытаний Δ_{CO1} и Δ_{CO2}, то разность $|A_1 - A_2|$ считают незначимой, если

$$|A_1 - A_2| \le \sqrt{\Delta_{CO1}^2 + \Delta_{CO2}^2}. \quad (8.1)$$

Примечание — Условие (8.1) справедливо, если неоднородностью материала СО можно пренебречь. В противном случае в (8.1) и далее вместо значений погрешности результатов испытаний Δ_{COi} необходимо использовать значения погрешности Δ_{COk}, полученные с учетом неоднородности, что в случае большой неоднородности материала приведет к большому значению погрешности испытаний СО.

Условие (8.1) необходимо проверить для всех пар использованных МВИ. Если оно выполняется, то в качестве аттестованного значения стандартного образца A_{CO} принимают средневзвешенное значение

$$A_{CO} = \frac{\sum_{k=1}^{m} A_k W_k}{\sum_{k=1}^{m} W_k}, \quad (8.2)$$

$$W_k = \left(\frac{1{,}96}{\Delta_{COk}}\right)^2, \quad (8.3)$$

где k — порядковый номер МВИ,

m — количество МВИ.

Если условие (8.1) не выполняется только для одной пары из использованных МВИ, это означает, что между результатами, получаемыми по этим МВИ, имеются значимые систематические расхождения. В этом случае предпочтение отдается результатам, полученным по МВИ, обеспечивающим наименьшую погрешность результатов испытаний СО и использующим абсолютные методы измерений. Величина разности $A_{CO} - A_и$ (где $A_и$ — принятое опорное значение A_{CO}) используется в качестве поправки при дальнейшем рассмотрении результатов межлабораторного эксперимента.

Примечание — Поправка вносится на последнем этапе документирования метрологических характеристик СО в формулу (8.2).

8.2 Анализ результатов межлабораторного эксперимента

Целью испытаний СО методом межлабораторного эксперимента является уменьшение погрешности результатов испытаний СО за счет уменьшения составляющей погрешности, обусловленной

факторами воспроизводимости (средства измерений, исполнители, время проведения измерений и т. д.), а также выявление возможной некорректности определения этой составляющей при аттестации МВИ или неправильности применения МВИ в отдельных лабораториях, приводящей к увеличению погрешности измерений.

При измерениях применяют, как правило, одну аттестованную МВИ. Возможно применение нескольких аттестованных МВИ, но между применяемыми МВИ не должно быть значимых систематических расхождений (пункт 8.1). В противном случае в результаты измерений должны быть внесены поправки в соответствии с 8.1. Предполагается, что таким образом получены m значений результатов измерений метрологической характеристики СО — A_k и соответствующие погрешности результатов испытаний Δ_{COk} (k от 1 до m).

Вычисляют статистические веса W_k по формуле (8.3) и средневзвешенное значение результатов измерений A_{CO} по формуле (8.2), в которых в качестве m берется количество представленных результатов, а в качестве k — порядковый номер измерения.

Вычисляют взвешенные отклонения

$$Z_k = (A_k - A_{CO})\sqrt{W_k}. \tag{8.4}$$

Вычисляют величину F (взвешенную сумму квадратов отклонений)

$$F = \sum_{k=1}^{m} Z_k^2 \tag{8.5}$$

и проверяют значимость расхождений результатов измерений.

Расхождения являются незначимыми, если

$$F \le \chi^2_{(m-1)0,95}, \tag{8.6}$$

где $\chi^2_{(m-1),0,95}$ — 95 %-ный квантиль χ^2-распределения с $(m - 1)$ степенью свободы.

Если расхождения являются значимыми, то необходимо повторить расчеты, не включая результат с наибольшим по модулю взвешенным отклонением.

Если после этого критерий (8.6) будет выполнен, это означает, что в лаборатории, чей результат был исключен, неправильно применяется МВИ, что приводит к увеличению фактической погрешности измерений в сравнении с приписанным значением. Этот результат следует исключить из расчетов.

Если критерий (8.6) не выполнен и после исключения результата с наибольшим по модулю взвешенным отклонением, это означает, что при аттестации МВИ составляющая погрешности, обусловленная факторами воспроизводимости, была занижена. В этом случае МВИ подлежит повторной аттестации. Полученные результаты можно использовать для испытаний СО, но значение погрешности результатов испытаний будет большим (см. формулу (8.9)).

Если критерий (8.6) выполнен, то вычисляют значения

$$\Delta_T = \frac{1,96}{\sqrt{\sum_{k=1}^{m} W_k}}, \tag{8.7}$$

$$\Delta_Э = 1,96\sqrt{\frac{F}{(m-1)\sum_{k=1}^{m} W_k}}. \tag{8.8}$$

В качестве погрешности результатов испытаний Δ_{CO} принимают наибольшее из значений $\Delta_Э$, Δ_T.

Если критерий (8.6) не выполнен, то погрешность результатов испытаний Δ_{CO} вычисляют по формуле

$$\Delta_Э = t_{(m-1),0,95}\sqrt{\frac{F}{(m-1)\sum_{k=1}^{m} W_k}}, \tag{8.9}$$

где $t_{(m-1),0,95}$ — 95 %-ный квантиль распределения Стьюдента с $(m - 1)$ степенями свободы.

Значение одной из МХ СО (погрешности) $\Delta(A_{CO})$ вычисляют по формуле (6.7).

Пример применения описанного алгоритма приведен в приложении Б.

Приложение А
(рекомендуемое)

Пример программы испытаний стандартных образцов

ПРОГРАММА
проведения подтверждающих измерений содержания урана в материале стандартного образца состава закиси-окиси урана гравиметрическим методом с пероксидным осаждением в лабораториях _____

_____

наименование лабораторий

В рамках программы разработки и создания Российских стандартных образцов состава для разрушающих методов анализа, которые планируется использовать в целях контроля и учета ядерных материалов, АО «ВНИИ неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (г. Москва) проводит разработку стандартного образца содержания урана в закиси-окиси урана.

Ответственные лица и исполнители: _____

_____

Материал стандартного образца изготовлен в АО «УЭХК», г. Новоуральск. Ответственные исполнители:

_____

_____

Программа разработана в целях регламентации проведения измерений массовой доли урана в материале стандартного образца (СО) состава закиси-окиси урана (U_3O_8) гравиметрическим методом с пероксидным осаждением (МВИ).

Лаборатории — участники подтверждающих измерений: _____

_____

Характеристика материала СО

Материал СО — мелкодисперсный порошок закиси-окиси урана, приготовленный путем пирогидролиза тетрафторида урана высокой чистоты.

Содержание примесей металлов в материале СО приведено в таблице А.1. Результаты получены масс-спектрометрическим методом.

Суммарное содержание примесей (металл + неметалл) — не более 0,004 у.м.д., %.

Средняя атомная масса урана — 238,044 а.е.м.

Таблица А.1 — Примесный состав материала СО

Элемент	Массовая доля элемента по отношению к U, $\cdot 10^{-4}$, %	Элемент	Массовая доля элемента по отношению к U, $\cdot 10^{-4}$, %
Серебро	<0,1	Олово	<0,05
Алюминий	<0,1	Стронций	<0,05
Бор	<1	Титан	<0,1
Барий	<1	Эрбий	<0,05
Бериллий	<0,1	Европий	<0,05
Висмут	<0,1	Гадолиний	<0,05
Кальций	<2	Индий	<0,05
Кадмий	<0,05	Калий	<2
Кобальт	<0,05	Литий	<0,1
Хром	0,22	Магний	0,45
Медь	0,07	Марганец	<0,1
Диспрозий	<0,05	Молибден	<0,05
Самарий	<0,05	Натрий	0,8

Окончание таблицы А.1

Элемент	Массовая доля элемента по отношению к U, $\cdot 10^{-4}$, %	Элемент	Массовая доля элемента по отношению к U, $\cdot 10^{-4}$, %
Никель	0,6	Вольфрам	<0,05
Свинец	<0,1	Цинк	0,3
Ванадий	<0,05	Железо	1,0
Сумма примесей $< 12 \cdot 10^{-4}$			

Маркировка, тара и упаковка проб

Материал СО расфасован в стеклянные флаконы по 15 грамм. Флакон помещается в сертифицированный транспортный контейнер типа YKTIA-COT. В каждую лабораторию направляется одна упаковка.

Флакон и контейнер маркируются. Маркировка на флаконе: «Проба материала СО U_3O_8 № _____». Маркировка на контейнере: «Программа испытаний стандартного образца U_3O_8. Проба № _____. Координатор программы АО «ВНИИНМ», г. Москва».

Требования безопасности

Условия работы и хранения материала стандартного образца состава закиси-окиси урана должны соответствовать требованиям, установленным в следующих нормативных документах:

- «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях», изд-во «Химия», М.-Л., 1979 г.;
- «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-99/2009);
- «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ-99/2010);
- ГОСТ 12.1.004—91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования»;
- ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны»;
- ГОСТ 12.1.007—76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

При транспортировании следует руководствоваться документом «Правила безопасности при транспортировании радиоактивных материалов» (НП-053-16).

Схема измерений

а) Взять для измерений 15 навесок материала стандартного образца и три пробы какого-либо испытанного СО (ГСО, ОСО). Массы проб — в соответствии с МВИ, не менее 600 мг. Пробы испытанных СО должны быть примерно сопоставимыми по составу и метрологическим характеристикам.

б) Провести три серии измерений. В каждой серии измерить одну пробу испытанного СО, пять проб материала испытуемого стандартного образца и три «холостых» пробы.

в) Серии измерений провести с временными интервалами, т. е. каждую следующую серию измерений (включая процедуру растворения проб) начинать после завершения предыдущей.

г) Измерения следует завершить в течение двух месяцев после получения материала стандартного образца в лабораторию, но не позже _____.

Рекомендации по выполнению измерений

а) Перед проведением испытаний прокалить материал СО при температуре 900 °С в течение 1 часа на воздухе.

б) Растворение проб в азотной кислоте проводить в высоких стаканах вместимостью 250 $см^3$, закрытых стеклом. Возможно проведение растворения в СВЧ-печи.

в) После осаждения обеспечить выдержку осадка пероксида урана в течение 12—15 часов (оставить на ночь).

г) Для фильтрации осадка пероксида урана, по возможности, использовать фильтры «белая лента» диаметром 9—11 см, изготовленные по ТУ 6-09-1678-95, изготовитель АО «ЭКРОС» (эти фильтры дают низкие и стабильные значения массы золы).

Перед фильтрованием осадка обработать фильтры непосредственно на воронке горячей дистиллированной водой, наполняя полностью фильтры четыре раза (обработка фильтров горячей водой позволяет получить минимальные и более стабильные значения массы золы фильтров).

д) Перед фильтрованием палочкой перемешать осадок и вылить часть раствора на фильтр. Первую порцию фильтрата возвратить в стакан и далее продолжить фильтрацию в соответствии с МВИ. В случае прохождения осадка через фильтр эту операцию повторить 2—3 раза. После фильтрации и промывки осадок на фильтре оставить на ночь для высушивания.

е) На следующий день фильтры с осадками осторожно перенести в платиновые тигли, поместить в холодную муфельную печь, включить температуру нагрева 300 °С. При этой температуре происходит озоление (сжигание) фильтров. После визуальной проверки полноты озоления фильтров включить нагрев до температуры 900 °С. При этой температуре прокалить тигли в течение двух часов.

Представление результатов

Результаты измерений массовой доли урана представить в виде таблицы (таблица А.2).

Измерения уже испытанного СО позволяют контролировать систематическую погрешность МВИ в процессе испытаний.

Таблица А.2 — Форма представления результатов измерений

№ серии	Дата измерения	№ пробы	X, у.м.д., %	Масса золы «холостого» опыта, г
I		1 (СО)		$m_{хол1}$
		2 (материал СО)		$m_{хол2}$
		3 (материал СО)		$m_{хол3}$
		4 (материал СО)		
…	…	…	…	

Обработка результатов — в соответствии с текстом МВИ.

Примечание — Дополнительно указать:

- наименование использованного при испытаниях СО, средств измерений и их метрологические характеристики;
- тип весов и погрешность взвешивания.

Ответственный за организацию измерений

_____ _____ _____

должность подпись фамилия, имя, отчество

Приложение Б
(рекомендуемое)

Пример применения алгоритмов расчета метрологических характеристик стандартных образцов

Проиллюстрируем описанные алгоритмы числовым примером из реальной практики. В качестве примера рассмотрены испытания СО состава закиси-окиси урана. Метрологической характеристикой является массовая доля урана общего.

СО был испытан в лаборатории 1 с использованием прецизионной гравиметрической МВИ с пероксидным осаждением, а затем с целью подтверждения результата испытаний материал стандартного образца был разослан:

- в лабораторию 2;
- лабораторию 3;
- лабораторию 4;
- лабораторию 5.

Данные лаборатории были выбраны как наиболее компетентные и применяющие аттестованные МВИ (за исключением кулонометрической МВИ лаборатории 5).

Результаты измерений приведены в таблице Б.1. В настоящем примере использованы следующие сокращенные наименования МВИ:

- «Гр» — гравиметрическая МВИ с пероксидным осаждением (не прецизионный вариант);
- «ПГр» — гравиметрическая МВИ с пероксидным осаждением (прецизионный вариант);
- «Кл» — кулонометрическая МВИ с контролируемым потенциалом;
- «ДГ» — МВИ потенциометрического титрования Дэвиса-Грэя;
- «Тит» — МВИ высокопрецизионной титриметрии.

Таблица Б.1 — Результаты измерений

Организация	МВИ	A_k	Δ_k	W_k	A_kW_k	Z_k	Z_k^2	χ^2	$W_{n,k}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Лаб. 1	ПГр	**84,784**	**0,016**	15006	1272290	0,255	0,065	**11,07**	0,855
Лаб. 2	ДГ	84,763	0,06	1067	90451,54	–0,618	0,382		0,061
Лаб. 3	Гр	84,787	0,12	267	22619,29	0,083	0,007		0,015
Лаб. 4	Гр	84,742	0,12	267	22607,28	–0,652	0,425		0,015
Лаб. 4	ДГ	84,791	0,16	150	12723,95	0,111	0,012		0,009
Лаб. 5	Кл	84,778	0,07	784	66465,95	–0,110	0,012		0,045
Сумма				17541	1487158	—	0,903	—	—
Средн.		84,774		Ср. взвеш.					**84,782**
СКО		0,019		$\Delta_Э$					0,0063
$\Delta_{ГОСТ}$		0,019		$\Delta_Т$					**0,015**

Примечание — $\Delta_{ГОСТ}$ — погрешность СО, рассчитанная в соответствии с ГОСТ 8.532.

Средние результаты измерений массовой доли урана приведены в столбце 3. Для всех МВИ были оценены погрешности измерений для P = 0,95 в соответствии с разделом 6. Эти значения приведены в столбце 4. Различные МВИ не имеют значимых систематических расхождений друг относительно друга (критерий (8.1)). Поэтому дальнейшие расчеты проводились по формулам (8.2) — (8.9). В столбце 5 приведены вычисленные по формуле (8.3) статистические веса W_k. Средневзвешенное значение результатов измерений A, вычисленное по формуле (8.2), составило 84,782 %.

Далее вычисляли взвешенные отклонения по формуле (8.4) (столбец 7) и взвешенную сумму квадратов отклонений F, которая составила 0,903. Критерий (8.6) выполнен, поскольку значение квантиля χ^2 — распределения для m = 5 составило 11,07.

Далее по формулам (8.8) и (8.9) вычисляли значения $\Delta_Э$, $\Delta_Т$. В качестве погрешности результатов испытаний принято наибольшее из значений $\Delta_Э$, $\Delta_Т$, т. е. $\Delta_Т$ = ± 0,015 %, P = 0,95. Полученное значение погрешности практически не отличается от погрешности, полученной основной испытательной лабораторией — лабораторией 1 (±0,016 %). Иными словами, применение схемы межлабораторного эксперимента с участием всех лабораторий в

определении аттестованного значения практически не привело к уменьшению погрешности. Это произошло потому, что погрешность результатов измерений этой лаборатории намного меньше, чем погрешности результатов измерений всех других лабораторий, и в результате вклад других лабораторий в результаты испытаний стандартного образца очень мал. Это иллюстрируется значениями нормированных статистических весов

$$W_{nk} = \frac{W_k}{\sum_{k=1}^{m} W_k}, \qquad (Б.1)$$

приведенных в столбце 10. Например, статистический вес лаборатории 1 в 0,855/0,015 = 57 раз больше статистического веса лаборатории 3. Поэтому в рассмотренном примере результаты других лабораторий могут быть использованы только для подтверждения (отсутствия грубого промаха) результата основной лаборатории, что и было сделано.

Б.2 Межлабораторный эксперимент может привести к уменьшению погрешности результатов испытаний стандартного образца, если две или более лабораторий имеют близкие погрешности. Проиллюстрируем это на примере. Кроме приведенных выше результатов лаборатория 1 провела измерения материала стандартного образца и по МВИ высокопрецизионной титриметрии НБЛ. На момент испытаний стандартного образца эта МВИ не была аттестована, поэтому включение полученных по ней результатов в схему расчетов некорректно и приведено только для иллюстрации. При оценке погрешности результатов измерений случайная составляющая рассчитывалась обычным способом, а в качестве чистой воспроизводимости (НСП) МВИ было принято значение погрешности результатов испытаний американского стандартного образца CRM-129 (±0,015 %), по которому осуществлялся контроль качества измерений. Принятое для расчетов значение погрешности измерений массовой доли урана в стандартном образце составило ±0,017 %.

В таблице Б.2 приведены результаты расчетов, включающие результаты измерений по титриметрической МВИ.

Таблица Б.2 — Результаты расчетов, включающие результаты измерений по титриметрической МВИ

Организация	МВИ	A_k	Δ_k	W_k	$A_k W_k$	Z_k	Z_k^2	χ^2	$W_{n,k}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Лаб. 1	ПГр	**84,784**	**0,016**	15006	1272290	–0,225	0,051	12,59	0,487
Лаб. 2	ДГ	84,763	0,06	1067	90451,54	–0,746	0,556		0,035
Лаб. 3	Гр	84,787	0,12	267	22619,29	0,019	0,000		0,009
Лаб. 4	Гр	84,742	0,12	267	22607,28	–0,716	0,513		0,009
Лаб. 4	ДГ	84,791	0,16	150	12723,95	0,063	0,004		0,005
Лаб. 5	Кл	84,778	0,07	784	66465,95	–0,219	0,048		0,025
Лаб. 1	Тит	84,791	0,017	13293	1127104	0,595	0,355		0,431
			Сумма	30834	2614262	—	1,527	—	—
	Средн.		84,777	Ср. взвеш.	**84,786**	—	—	—	—
	СКО		0,018	$\Delta_Э$	0,0056	0,0070	—	—	—
	$\Delta_{ГОСТ}$		0,017	$\Delta_Т$	**0,011**	—	—	—	—

Погрешность удалось уменьшить до ±0,011 %, причем основной вклад в аттестованное значение и в уменьшение погрешности дали две МВИ — прецизионная гравиметрическая МВИ и титриметрическая МВИ. Почти такую же погрешность (±0,012 %) мы получим, если включим в расчет только эти две МВИ. Этот расчет приведен в таблице Б.3.

Таблица Б.3 — Расчет по двум МВИ

Организация	МВИ	A_k	Δ_k	W_k	A_kW_k	Z_k	Z_k^2	χ^2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Лаб. 1	ПГр	**84,784**	**0,016**	15006	1272290	–0,403	0,162	3,84
Лаб. 1	Тит	84,791	0,017	13293	1127104	0,428	0,183	
			Сумма	28299	2399394	—	0,345	—
	Средн.		84,788	Ср. взвеш.	**84,787**	—	—	—
	СКО		0,005	$\Delta_Э$	0,0028	0,031	—	—
	$\Delta_{ГОСТ}$		0,044	$\Delta_Т$	**0,012**	—	—	—

В таблицах Б.1—Б.3 также приведены результаты расчетов аттестованного значения и погрешности по следующей МВИ. В качестве аттестованного значения бралось среднее арифметическое всех результатов, включаемых в расчет

$$A = \frac{\sum_{k=1}^{m} A_k}{m}, \tag{Б.2}$$

а погрешность вычислялась по формуле

$$\Delta_{ГОСТ} = \frac{t\sigma}{\sqrt{m}}, \tag{Б.3}$$

где

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{m} (A_k - A)^2}{m-1}}. \tag{Б.4}$$

Такая МВИ с небольшими отклонениями описана в ГОСТ 8.532. Отличия этого алгоритма от описанного в ГОСТ 8.532 следующие: ГОСТ 8.532 требует, чтобы количество лабораторий было не менее 10; среднее квадратическое отклонение вычисляется иначе — не по формуле (Б.4). Как видно из таблиц, полученные значения $\Delta_{ГОСТ}$ значительно больше рассчитанных выше. Было указано о неприменимости ГОСТ 8.532 при малом количестве лабораторий, кроме того, алгоритм расчета по формулам (Б.2)—(Б.4) не учитывает, что результаты измерений, полученные в разных лабораториях и по разным МВИ, неравноточны.

Алгоритм, приведенный в настоящем стандарте, свободен от этих недостатков.

Библиография

[1] Федеральный закон от 26 июля 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

[2] РМГ 29—2013 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

[3] Метрологические требования к измерениям, эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений, их составным частям, программному обеспечению, методикам (методам) измерений, применяемым в области использования атомной энергии (утверждены приказом Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» от 31 октября 2013 г. № 1/10-НПА, зарегистрированы в Минюсте РФ 27 февраля 2014 г., регистрационный № 31442)

УДК 621.039:006.354 ОКС 17.020

Ключевые слова: учет и контроль ядерных материалов, межлабораторные испытания стандартных образцов

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 05.12.2024. Подписано в печать 16.12.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,77.

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