МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
ISO Guide 33—
2019**

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Надлежащая практика применения стандартных образцов

(ISO Guide 33:2015, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 августа 2019 г. № 121-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 октября 2019 г. № 946-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO Guide 33—2019 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 августа 2020 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO Guide 33:2015 «Стандартные образцы. Надлежащая практика применения стандартных образцов» («Reference materials — Good practice in using reference materials», IDT)

Международный документ разработан Техническим комитетом по стандартизации ISO/REMKO «Комитет по стандартным образцам» Международной организации по стандартизации (ISO).

Дополнительные сноски в тексте настоящего стандарта, выделенные курсивом, приведены для пояснения текста оригинала.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO, 2015 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2019

В Российской Федерации 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 и определения 2
4 Обозначения 3
5 Принятые допущения 3
6 СО и их роль в измерении 4
6.1 Общие сведения о применении СО 4
6.2 Значение свойства 5
6.3 Указание неопределенности 6
6.4 Утверждение о прослеживаемости 7
7 Обращение с СО и ССО 8
8 Оценивание прецизионности 8
8.1 Общие сведения 8
8.2 Число повторных измерений 9
8.3 Требования к СО 10
8.4 Измерение 10
8.5 Обработка данных 10
8.6 Расчет и оценивание прецизионности 11
9 Оценивание смещения 11
9.1 Общие сведения 11
9.2 Подход к проверке смещения 12
9.3 Применение данных со смещением 12
10 Калибровка 13
10.1 Общие сведения 13
10.2 Установление метрологической прослеживаемости 13
10.3 Модели калибровки 14
11 Приписывание значений другим материалам 14
11.1 Общие сведения 14
11.2 Чистые материалы 15
11.3 Гравиметрия и волюмометрия 16
12 Принятые шкалы 16
12.1 Общие сведения 16
12.2 Шкала pH 17
12.3 Октановое число 18
13 Выбор ССО и СО 18
13.1 Общие сведения 18
13.2 Выбор ССО 19
13.3 Выбор СО 21
13.4 Пригодность для измерительной системы 21
Приложение А (справочное) Ключевые характеристики стандартного образца по отношению к наиболее распространенным областям его применения 22
Приложение В (справочное) Модели калибровки и связанные с ними модели неопределенности 23
Приложение С (справочное) Ошибки принятия решения 25
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 26
Библиография 27

Введение к ГОСТ ISO Guide 33—2019

Настоящий стандарт входит в серию межгосударственных стандартов в области стандартных образцов, гармонизированных с руководствами Международной организации по стандартизации (ISO), разработанными Комитетом по стандартным образцам (REMCO).

Настоящий стандарт идентичен международному документу ISO Guide 33:2015 «Стандартные образцы. Надлежащая практика применения стандартных образцов» («Reference materials — Good practice in using reference materials») и предоставляет общие рекомендации по использованию СО.

В тексте настоящего стандарта термин «reference material» международного документа переведен как «стандартный образец» (СО). В то же время термин «reference material» является более широким понятием, характеризующим группу образцов в виде референтных материалов. Термин «certified reference material» переведен как «сертифицированный стандартный образец». В РМГ 29—2013 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения» термин «certified reference material» переведен как «аттестованный стандартный образец; сертифицированный стандартный образец». Термины «сертифицированный стандартный образец» и «аттестованный стандартный образец» являются эквивалентными.

Термины «certified reference material», «reference material certification», «certified value», «reference material certificate», «reference material certification report» ISO Guide 33:2015 переведены в едином стиле, а именно соответственно «сертифицированный стандартный образец», «сертификация стандартного образца», «сертифицированное значение», «сертификат стандартного образца», «отчет о сертификации стандартного образца». В основе единообразия указанной терминологии лежит «сертификат стандартного образца», сопровождающий СО, выдаваемый в рамках сертификации СО. В настоящем стандарте и ГОСТ ISO Guide 30—2019 (пункт 2.3.1) подчеркивается, что сертификация СО — это аттестация СО первой стороной, то есть именно производителем стандартного образца, в рамках которой осуществляется официальное установление сертифицированных значений сертифицированного стандартного образца и указание их в сертификате СО (выполнение мероприятий третьими лицами в рамках сертификации СО, за исключением работ субподрядной(ых) организации(ий), согласно ГОСТ ISO Guide 34 не допускается).

В сносках по тексту стандарта отмечено, что в некоторых государствах — членах МГС существуют особенности использования соответствующей терминологии, в первую очередь связанной с применением ГОСТ 8.315 и национальных документов в области стандартных образцов. Следует отметить, что термин «сертификация стандартного образца» эквивалентен термину «аттестация стандартного образца», термин «сертифицированное значение» эквивалентен термину «аттестованное значение», термин «сертификат стандартного образца» эквивалентен термину «паспорт стандартного образца», термин «отчет о сертификации стандартного образца» эквивалентен термину «отчет об аттестации стандартного образца».

В стандарте приведены общие положения относительно надлежащей практики применения стандартных образцов. Положения настоящего стандарта могут быть распространены на измерения, результаты которых приводятся с указанием неопределенности (границ погрешности). Основные и дополнительные положения в части применения сертифицированных стандартных образцов и стандартных образцов приведены в законодательных, нормативных правовых актах в области обеспечения единства измерений государств — членов МГС, а также в ГОСТ ИСО/МЭК 17025 и других документах, описывающих вопросы применения СО.

Введение к международному документу

Целью данного руководства является предоставление общих рекомендаций по использованию СО. Эти рекомендации проиллюстрированы реальными примерами, которые в какой-то степени также отражают степень сложности, связанной с СО. Эта степень детализации считается полезной для тех, кто отвечает за менеджмент качества в лабораториях-разработчиках, проверяющих менеджеров и экспертов по оценке методик, рабочих инструкций, стандартных действующих процедур и т. д.

Основными областями применения СО являются калибровка, установление прослеживаемости, валидация методов, приписывание значений другим материалам и контроль качества.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Надлежащая практика применения стандартных образцов

Reference materials. Good practice in using reference materials

Дата введения — 2020—08—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт описывает надлежащую практику применения стандартных образцов (СО) и сертифицированных стандартных образцов[1)] (ССО), в частности — в измерительных процессах. Эти области применения включают оценку прецизионности и правильности методов измерений, контроль качества, приписывание значений материалам, калибровку и установление принятых шкал. В настоящем стандарте также представлена связь ключевых характеристик различных типов СО с различными областями измерений.

1.2 Для ССО устанавливается метрологическая прослеживаемость значений свойств к международным шкалам или другим эталонам. Для СО, не являющихся ССО, этот вид прослеживаемости значений свойств часто не устанавливается. Тем не менее эти СО могут использоваться для оценивания некоторых этапов измерительных процедур, включая оценивание различных уровней прецизионности.

1.3 Основные области применения СО включают контроль прецизионности (см. раздел 8), оценку смещения (отклонения) (см. раздел 9), калибровку (см. раздел 10), изготовление СО для калибровки (см. раздел 11) и воспроизведение точек принятых шкал (см. раздел 12).

Примечание — Не все виды СО могут быть использованы для всех указанных целей.

1.4 Изготовление СО для калибровки — это также часть области распространения ISO Guide 34 [1] и ISO Guide 35 [2]. Рассмотрение этих вопросов в настоящем стандарте ограничено основными принципами изготовления СО и приписывания значений, используемых лабораториями для калибровки своего оборудования. Крупномасштабное производство таких СО с возможной целью их дальнейшего распространения выходит за рамки настоящего стандарта. Этот вид деятельности рассматривается в руководствах [1] и [2].

1.5 Разработка рабочих эталонов, применяемых, например, в анализе природного газа, клинической химии и фармацевтической промышленности, не рассматривается в настоящем стандарте. Этот вид деятельности рассматривается в ISO Guide 34 [1] и ISO Guide 35 [2].

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения).

ISO 3534-1, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability (Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Общие статистические термины и термины, используемые в теории вероятности)

ISO Guide 30, Reference materials — Selected terms and definitions (Стандартные образцы. Некоторые термины и определения)

[1)] *В ряде государств — членов МГС вместо термина «сертифицированный стандартный образец», упомянутого здесь и далее по тексту стандарта, используется термин «аттестованный стандартный образец».*

Издание официальное

ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) (Неопределенность измерения. Часть 3: Руководство по выражению неопределенности измерения (GUM:1995)

ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) (Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM))

Примечание — «Руководство по выражению неопределенности в измерении» называется «GUM», «Международный словарь основных и общих терминов в метрологии» называется «VIM».

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ISO/IEC Guide 98-3, ISO/IEC Guide 99 и ISO Guide 30, а также следующие термины с соответствующими определениями:

Примечание — Дополнительные определения можно найти на онлайн поисковой платформе ISO

gost.e-ecolog.ru

3.1 **стандартный образец;** СО (reference material; RM): Материал, достаточно однородный и стабильный по отношению к одному или нескольким определенным свойствам, которые были установлены для того, чтобы использовать его по назначению в измерительном процессе.

Примечания

1 Стандартный образец — это общее понятие.

2 Свойства могут быть количественными или качественными (например, идентичность веществ или объектов).

3 Применение может включать калибровку измерительной системы, оценивание пригодности методики измерений, приписывание значений свойств другим материалам и контроль качества.

4 ISO/IEC Guide 99:2007 имеет аналогичное определение (пункт 5.13), но ограничивает распространение термина «измерение» только на количественные значения, не включая качественные свойства. Однако в ISO/IEC Guide 99:2007 [1] (Примечание 3, пункт 5.13) (VIM) специально включено понятие качественных признаков, называемых «номинальными свойствами».

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

3.2 **сертифицированный стандартный образец;** ССО (certified reference material; CRM): Стандартный образец (СО), одно или несколько определенных свойств которого установлены метрологически обоснованной процедурой, сопровождаемый сертификатом СО, в котором приведены значение этого свойства, связанная с ним неопределенность и утверждение о метрологической прослеживаемости.

Примечания

1 Понятие значения включает номинальное свойство или качественный признак, такой как идентичность или последовательность. Неопределенности для таких признаков могут быть выражены как вероятности или уровни доверия.

2 Метрологически обоснованные процедуры производства и сертификации СО описаны в том числе в ISO Guide 34 и ISO Guide 35.

3 В ISO Guide 31 [17] приведены рекомендации по содержанию сертификатов СО.

4 ISO/IEC Guide 99:2007 имеет аналогичное определение (5.14).

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

3.3 **значение свойства (стандартного образца)** (property value <of a reference material>): Значение, соответствующее величине, представляющей физическое, химическое или биологическое свойство СО.

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

3.4 **сертифицированное значение**[1)] (certified value): Значение, приписанное свойству стандартного образца (СО), сопровождаемое установленной неопределенностью и установленной метрологической прослеживаемостью, указанное в сертификате СО.

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

---

1) *В ряде государств — членов МГС вместо термина «сертифицированное значение», упомянутое здесь и далее по тексту стандарта, используется термин «аттестованное значение».*

3.5 **справочное значение (информационное значение; информативное значение)** [indicative value (information value; informative value)]: Значение величины или свойства стандартного образца, представляемое только для информации.

Примечание — Справочное значение не может использоваться в качестве основы для сравнения в цепи метрологической прослеживаемости.

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

3.6 **калибрант** (calibrant): Стандартный образец, используемый для калибровки измерительного оборудования или методики измерений.

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

3.7 **материал для контроля качества** (quality control material): Стандартный образец, используемый для контроля качества измерения.

[ИСТОЧНИК: ISO Guide 30]

4 Обозначения

α — риск ошибки первого рода (ошибка I рода);

β — риск ошибки второго рода (ошибка II рода);

χ^2 — хи-квадрат;

d — смещение измерения;

k — коэффициент охвата;

s_w — стандартное отклонение, рассчитанное из повторных наблюдений;

σ_{wo} — требуемое внутрилабораторное стандартное отклонение;

$u(\ )$ — стандартная неопределенность параметра, указываемого в скобках;

$U(\ )$ — расширенная неопределенность параметра, указываемого в скобках;

u_{CRM} — стандартная неопределенность, связанная со значением свойства ССО;

u_{meas} — стандартная неопределенность, связанная со значением, полученным при измерении ССО;

u_{prep} — неопределенность, связанная со значением, полученным по процедуре приготовления калибранта;

x_{CRM} — значение определенного свойства ССО;

x_{meas} — значение, полученное при измерении свойства ССО;

x_{prep} — значение, полученное по процедуре приготовления калибранта;

$\overline{X}$ — среднее арифметическое повторных наблюдений.

5 Принятые допущения

В настоящем стандарте используются следующие принятые допущения.

5.1 Измеряемая величина указывается таким образом, при котором существует единственное «истинное значение», которое неизвестно.

5.2 Все статистические методы, описанные в настоящем стандарте, основаны на следующих допущениях:

a) сертифицированное значение является наилучшей оценкой истинного значения свойства ССО;

b) все вариации, независимо от того, связаны они с материалом (т. е. однородность) или с измерительным процессом, являются случайными и следуют нормальному распределению вероятностей. Значения вероятностей, указанные в настоящем стандарте, предполагают нормальное распределение. Вероятность может быть другой, если распределение отличается от нормального.

5.3 Понятие «сертифицированный стандартный образец» (ССО), в том смысле, как используется в настоящем стандарте, также включает СО, значения свойств которых сопровождаются утверждениями о метрологической прослеживаемости и указаниями неопределенности измерений. Предполагается, что эти значения свойства получены в процессе характеризации в соответствии с ISO Guide 34 [1] и ISO Guide 35 [2].

5.4 Применение в настоящем стандарте термина «СО» означает, что для указанной цели можно использовать любой СО (ССО или СО). В таком случае использование ССО не является экономным вариантом. На практике в большинстве случаев используется СО, поступающий без значений свойства, неопределенностей и утверждения о прослеживаемости.

5.5 Значения, указанные как «справочные», «информативные», «для информации» или иным способом обозначенные как не охваченные утверждениями о метрологической прослеживаемости или указаниями неопределенности измерения, рассматриваются как не подходящие для использования в метрологических областях, где требуется значение, приписанное измеряемой величине, например при калибровке или приписывании значений другим материалам. Тем не менее эти значения полезны для подтверждения возможности использования СО для контроля прецизионности или в других областях, не требующих значения свойства.

5.6 В тексте настоящего стандарта используется закон распространения неопределенностей. Могут также применяться другие способы распространения неопределенностей, и в некоторых случаях такие альтернативные способы обусловлены условиями их применения. Дополнительное руководство по этим вопросам дано в GUM и его приложениях.

6 СО и их роль в измерении

6.1 Общие сведения о применении СО

6.1.1 СО и ССО, в частности, широко используются для следующих целей:

- калибровка оборудования или методики измерений (см. раздел 10);
- установление метрологической прослеживаемости (см. разделы 9, 10 и 11);
- валидация метода (методики) (см. разделы 8 и 9);
- приписывание значений другим материалам (см. раздел 11);
- контроль качества измерения или методики измерений (см. разделы 8 и 9);
- поддержание принятых шкал величин (см. раздел 12).

На рисунке 1 представлено схематическое изображение измерения, включая отбор и приготовление проб, указана роль/роли ССО.

6.1.2 Стандарты на системы *менеджмента* качества лабораторий, например ISO/IEC 17025 [4] и ISO 15189 [5], требуют, чтобы результаты измерений были метрологически прослеживаемы и измерительное оборудование было откалибровано. Метрологическая прослеживаемость является необходимым условием достижения сравнимых и сопоставимых результатов измерений.

Пример — Вино с объемной долей спирта 12 % можно успешно сравнить с другим вином с объемной долей спирта 13,5 %.

6.1.3 Широкий круг лиц принимает как должное, что результаты измерений, выраженные в соответствующих единицах, сопоставимы. Для удовлетворения этого ожидания от результатов измерений лаборатории должны обеспечить надлежащую калибровку всего оборудования с применением эталонов, которые в свою очередь метрологически прослеживаемы к реализации соответствующей единицы. Во многих случаях эта единица является частью СИ — Международной системы единиц.

6.1.4 Краткий перечень ключевых характеристик СО с перекрестными ссылками на наиболее распространенные области применения СО приведен в приложении А.

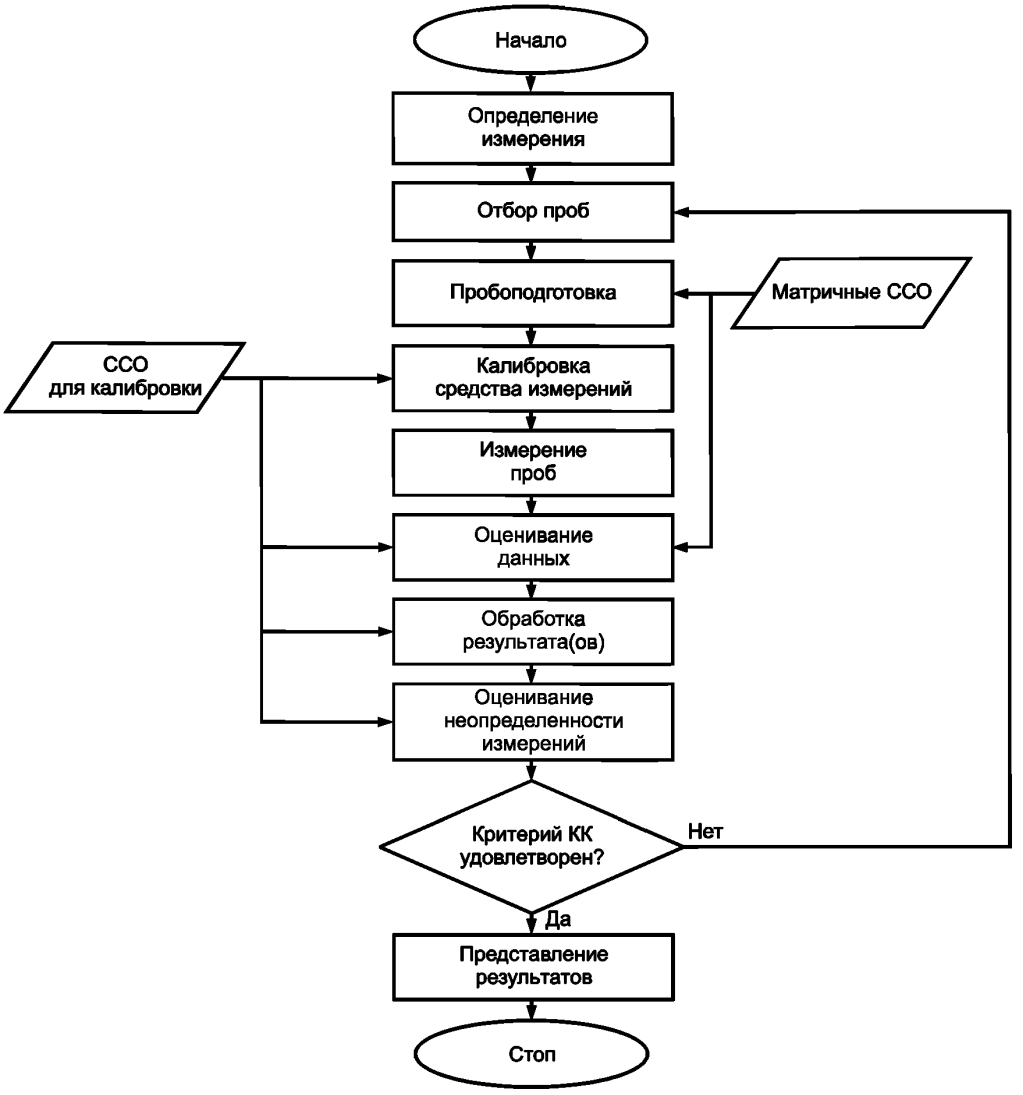


Рисунок 1 — Схематическое изображение измерения и роль в нем ССО

6.2 Значение свойства

6.2.1 Общие сведения

6.2.1.1 ССО могут быть охарактеризованы по одному или нескольким свойствам. Значения этих свойств сопровождаются:

a) четким описанием исследуемого свойства;

b) указанием неопределенности;

c) утверждением о метрологической прослеживаемости;

d) указанием срока действия сертификата[1)].

Потребитель должен убедиться, что вся эта информация имеется и представлена однозначно.

6.2.1.2 Справочные значения не должны использоваться ни в одной из областей применения ССО, указанных в настоящем стандарте.

Примечание — На практике терминология, употребляемая в связи со справочными значениями, не всегда соответствует настоящему стандарту.

[1)] *Срок действия сертификата согласно ГОСТ ISO Guide 30 и ГОСТ ISO Guide 31 соответствует сроку годности стандартного образца.*

6.2.2 Описание рассматриваемого свойства

6.2.2.1 Однозначное описание исследуемого свойства[1)] является очень важным для принятия решения о пригодности ССО для конкретного применения. Ответственным за оценку пригодности образца для конкретного применения является пользователь ССО.

Пример — При определении содержания микроэлементов в почве важно указать, является ли это общим содержанием, или содержанием, полученным при неполном разрушении (например, царской водкой), или содержанием выщелачиваемых элементов, или речь идет о конкретных веществах, содержащих микроэлемент.

6.2.2.2 Значения свойств должны быть приведены в соответствующих единицах, предпочтительно единицах СИ. Значения свойств должны быть указаны с надлежащим количеством значащих цифр, чтобы, с одной стороны, избежать излишних потерь точности, а с другой — не создавать завышенное представление о точности.

Примечание — В GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008, раздел 7) даны рекомендации по округлению результатов измерений и связанных с ними неопределенностей.

6.3 Указание неопределенности

6.3.1 Неопределенность должна быть представлена в понятном виде, наряду с другими факторами требуется наличие информации, необходимой для преобразования указанной неопределенности в стандартную неопределенность. Если указана расширенная неопределенность, тогда для этого преобразования достаточно, как правило, указания соответствующего коэффициента охвата.

Пример — В сертификате калибровки газовой смеси молярная доля оксида углерода указана следующим образом:

$$X_{CO} = (41122 \pm 28)\ \text{мкмоль/моль}\ (k = 2).$$

Расширенная неопределенность равна 28 мкмоль/моль. Стандартная неопределенность рассчитывается по формуле

$$u = \frac{U}{k} = \frac{28}{2}\ \text{мкмоль/моль} = 14\ \text{мкмоль/моль}.$$

6.3.2 Если указан интервал охвата, тогда должна быть указана (предполагаемая) плотность распределения вероятности значения свойства, включая вероятность охвата (например, 95 %) указанного интервала. Такой интервал может быть асимметричным. Иногда может возникнуть необходимость принятия дополнительных допущений, касающихся, например, подходящего коэффициента охвата. В этих случаях необходимо следовать рекомендациям GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008, пункт 6.3).

Пример — Установлено, что содержание углерода в каменном угле равно 760,1 мг/г и указана неопределенность — 2,1 мг/г. К указанию неопределенности добавляется следующее подстрочное примечание: «Неопределенность выражена в виде доверительного интервала, равного 95 %. Это применимо, если стандартный образец используется для калибровки».

Из отчета о сертификации[2)] следует, что сертифицированные значения получены в результате межлабораторного эксперимента и, следовательно, разумно предположить нормальное распределение. Полуширина 95 % уровня доверительного интервала равна стандартному отклонению, умноженному на 1,96. Однако нет практического различия при использовании коэффициента (охвата), равного 2, который будет соответствовать нормальному распределению с уровнем доверия 95,45 %. Стандартная неопределенность рассчитывается по формуле

$$u = \frac{U}{k} = \frac{2{,}1}{2}\ \text{мг/г} = 1{,}05\ \text{мг/г}.$$

6.3.3 Установленные неопределенности должны указываться в тех же единицах, что и значения свойств или альтернативно — в виде доли значения свойства (т. е. как относительная расширенная неопределенность). При использовании таких долей следует определить возможность их однозначного преобразования в абсолютные стандартные неопределенности.

Примечание — Такие доли могут быть выражены в процентах, промилле и миллионных долях (ppm), хотя ни одна из указанных единиц не рекомендуется для этой цели из-за их неоднозначности.

[1)] *В качестве исследованного свойства, упомянутого здесь и далее по тексту стандарта, для ССО рекомендуется указывать «сертифицированную характеристику», имеющую эквивалентное понятие «аттестованная характеристика».*

[2)] *В ряде государств — членов МГС вместо термина «отчет о сертификации», упомянутого здесь и далее по тексту стандарта, используется термин «отчет об аттестации».*

6.3.4 К ССО прилагается сертификат[1)], в котором указываются в том числе сертифицированные свойства[2)], их значения и связанные с ними неопределенности (см. 6.2.1.1). Настоящий стандарт не включает описание способа установления неопределенности, связанной со значениями свойств, но важно понимание возможных основных источников неопределенности.

Примечание — Подробные сведения, касающиеся установления бюджета неопределенности для значений свойств, приведены в ISO Guide 35 [2].

Основные источники вклада в неопределенность, связанную со значениями свойств ССО, включают [2]:

- неопределенность от характеризации;
- неопределенность от долговременной стабильности;
- неопределенность от кратковременной стабильности (стабильность материала в условиях транспортирования);
- неопределенность от межэкземплярной неоднородности.

6.3.5 В некоторых случаях может быть полезно детальное знание отдельных составляющих бюджета неопределенности, в частности если такой вклад является наибольшим. Эта информация может быть получена от производителя ССО.

6.3.6 Не все указания неопределенности, прилагаемые к значениям свойств в сертификатах ССО, изготовленных до конца 1990-х годов, включают сведения о неоднородности и нестабильности партии. Неопределенность, указанная в сертификатах, должна включать в себя все факторы, которые могут влиять на разброс значения(ий) свойств по всей партии и с течением времени. В конечном счете указанная неопределенность должна быть применима к отдельной упаковке ССО, используемого в измерительном процессе [2].

Примечание — Если указанная неопределенность слишком мала, расширенная неопределенность имеет более низкий уровень доверия, чем указано.

6.3.7 СО, выпускаемые без значений свойств, должны выпускаться с некоторой информацией об однородности (межэкземплярной) и долговременной стабильности свойств, для обеспечения возможности использования СО при контроле измерений. Потребитель должен убедиться, что эта информация представлена в такой форме, которая позволяет использовать ее для оценивания пригодности СО. Такое оценивание может включать использование информации, относящейся к однородности и стабильности в последующих расчетах неопределенности.

6.4 Утверждение о прослеживаемости

6.4.1 Метрологическая прослеживаемость — это свойство результата измерений. Поскольку значение, полученное в процессе характеризации (значение свойства[3)]) СО, является результатом измерений, оно может также иметь этот признак. Ключевой характеристикой значений свойств ССО является то, что их метрологическая прослеживаемость правильно установлена.

6.4.2 Потребитель ССО должен убедиться, что значения свойств сопровождаются утверждением о метрологической прослеживаемости этих значений. Это утверждение должно информировать потребителей о шкале величины, к которой относятся эти значения, чтобы они могли проверить пригодность ССО для конкретного применения.

Примечание — В большинстве случаев шкалой величины является единица СИ.

6.4.3 В сертификате или другой документации, прилагаемой к ССО, должны быть указаны следующие сведения, позволяющие интерпретировать утверждение о метрологической прослеживаемости:

a) точное описание измеряемой величины;

b) единица, к которой прослеживается значение свойства;

c) метод, используемый для обработки/преобразования пробы, и методика(и)/методы(ы) измерений, используемые при характеризации;

d) подход к характеризации (например, один метод, два метода, разные лаборатории и т. д.).

[1)] *В ряде государств — членов МГС вместо термина «сертификат стандартного образца», упомянутого здесь и далее по тексту стандарта, используется термин «паспорт стандартного образца».*

[2)] *Под термином «сертифицированное свойство», упомянутым здесь и далее по тексту стандарта, понимается «сертифицированная характеристика» или «аттестованная характеристика» стандартного образца.*

[3)] *Значение свойства, упомянутое здесь и далее по тексту стандарта, для ССО является «сертифицированным значением» СО.*

Примечание — Документация, сопровождающая СО, может быть доступна через различные средства, включая вебсайты, электронную почту или открытые публикации.

6.4.4 Оператор, получивший результат измерения, отвечает за поддержку заявления о метрологической прослеживаемости для этого результата или значения. При *выпуске из производства* СО эту ответственность несет производитель СО. Потребитель обязан проверять соответствие метрологической прослеживаемости назначению СО.

6.4.5 Для оценивания заявления о метрологической прослеживаемости потребитель может потребовать больше информации, чем предусмотрено сертификатом. Заявление о метрологической прослеживаемости обычно сопровождается сведениями, указанными в 6.4.3.

Потребитель СО должен изучить эту информацию и оценить пригодность данного СО для конкретного применения. При проведении оценивания потребитель СО должен проверить наличие всех данных, указанных в этом разделе. При отсутствии важных составляющих этой информации СО может быть непригодным для применения.

7 Обращение с СО и ССО

7.1 Необходимо соблюдать инструкции по применению и хранению, так как они создают часть условий, при которых действительны значения свойств и связанные с ними неопределенности. Неправильное применение СО и ССО может негативно влиять на выполнение измерительных процедур, и его всегда следует избегать.

7.2 Следует соблюдать срок действия сертификата[1]. ССО не должны использоваться по истечении этого срока.

7.3 Для ССО, которые могут использоваться неоднократно, особенно важно убедиться, что упаковка, в которой находится ССО, правильно закрыта и хранится надлежащим образом. В некоторых случаях может быть необходима повторная фасовка оставшегося материала. В противном случае установленные значения свойств могут стать недействительными и ССО не пригодным для применения или ненадежным. Потребитель должен следовать инструкциям, предоставленным производителем.

7.4 Следует соблюдать требования к наименьшей представительной пробе. Пробы меньшего размера могут быть непредставительными.

7.5 Отбор проб таких ССО должен проводиться таким образом, чтобы отобранная часть, взятая для использования, отражала свойства всей упаковки. Иначе с течением времени оставшийся материал ССО может больше не быть представительным по отношению к партии, которая была изготовлена и сертифицирована[2], и, следовательно, значения и неопределенности, указанные в сертификате, становятся недействительными.

Примечания

1 Перед отбором проб обычно необходима повторная гомогенизация. Такие инструкции, как правило, приводятся в документации, прилагаемой к ССО.

2 Так называемые «одноразовые» ССО разрабатываются для использования в виде одной порции. Обычно экземпляр содержит достаточно материала для одного или двух измерений. Но если одноразовые материалы разработаны для использования в виде одной порции, они не должны разделяться.

8 Оценивание прецизионности

8.1 Общие сведения

8.1.1 Проверка прецизионности методики измерений лабораторией включает сравнение внутрилабораторного стандартного отклонения результатов в условиях повторяемости (или других четко определенных условиях) с требуемым значением этого стандартного отклонения.

Примечание — Показателями прецизионности являются стандартные отклонения в условиях повторяемости или воспроизводимости.

---

[1] *Срок действия сертификата СО (паспорта СО) согласно ГОСТ ISO Guide 30 и ГОСТ ISO Guide 31 соответствует сроку годности стандартного образца.*

[2] *В ряде государств — членов МГС вместо термина «сертификация СО», упомянутого здесь и далее по тексту стандарта, используется термин «аттестация СО». Термины «сертификация СО» и «аттестация СО» относятся исключительно к деятельности производителей СО. Участие в сертификации СО третьих сторон, за исключением субподрядных организаций, привлекаемых производителем согласно ISO 17034, не допускается.*

8.1.2 Оценивание прецизионности может быть частью деятельности лаборатории по разработке или валидации метода (методики). Такие эксперименты должны в идеальном случае проводиться на СО, охватывающих область применения метода (методики) в отношении матриц (или вариаций внутри матрицы) и уровней значений свойств [6]. В таком оценивании могут также участвовать разные лаборатории. Дополнительные рекомендации по оцениванию прецизионности в межлабораторных исследованиях даны в стандартах ISO 5725 [7]—[12].

8.1.3 Результаты периодических проверок методики измерений могут быть занесены на карту контроля качества. Для этой цели можно использовать контрольную карту размахов [13].

8.2 Число повторных измерений

8.2.1 Для надежного оценивания прецизионности в пределах требуемого доверительного интервала необходимое число повторных измерений может быть установлено с помощью χ^2-критерия. Число требуемых повторных измерений, n, зависит преимущественно от значений α и β и от альтернативной гипотезы, выбранной для оценивания прецизионности. Рассмотрение вероятностей α и β, связанных с рисками типа I и типа II в статистической гипотезе, представлено в приложении С.

8.2.2 В таблице 1 показана зависимость между степенями свободы v (где в этом случае $v = n - 1$) и отношением внутрилабораторного стандартного отклонения результатов измерительного процесса, s_W, и требуемого значения внутрилабораторного стандартного отклонения σ_{WO} для различных значений β при $\alpha = 0{,}05$.

Пример — Для n = 10 вероятность того, что дисперсия результатов измерений пройдет проверку на соответствие χ^2-критерию (см. 8.6) при $\alpha = 0{,}05$, не превышает 1 % в том случае, когда внутрилабораторное стандартное отклонение, σ_W, результатов измерительного процесса равно или превышает в 2,85 раза требуемое значение σ_{WO}.

Таблица 1 — Отношение стандартного отклонения результатов измерительного процесса к требуемому значению для различных значений β и степеней свободы v при $\alpha = 0{,}05$

v	$\alpha = 0{,}05$			
	$\beta = 0{,}01$	$\beta = 0{,}05$	$\beta = 0{,}1$	$\beta = 0{,}5$
1	159,5	31,3	15,6	2,73
2	17,3	7,64	5,33	2,08
3	6,25	4,71	3,66	1,82
4	5,65	3,65	2,99	1,68
5	4,47	3,11	2,62	1,59
6	3,80	2,77	2,39	1,53
7	3,37	2,55	2,23	1,49
8	3,07	2,38	2,11	1,45
9	2,85	2,26	2,01	1,42
10	2,67	2,15	1,94	1,40
12	2,43	2,01	1,83	1,36
15	2,19	1,85	1,71	1,32
20	1,95	1,70	1,59	1,27
24	1,83	1,62	1,52	1,25
30	1,71	1,54	1,46	1,22
40	1,59	1,45	1,38	1,19
60	1,45	1,35	1,30	1,15
120	1,30	1,24	1,21	1,11

8.3 Требования к СО

8.3.1 Для оценивания прецизионности измерений необходим СО с достаточной однородностью и стабильностью. Стабильность СО по отношению ко всем рассматриваемым свойствам должна быть достаточной хотя бы на тот период времени, который требуется для измерений по проверке прецизионности. При необходимости следует принять специальные меры для мониторинга стабильности используемого СО. Такие меры могут включать демонстрацию стабильности исследуемого измерительного процесса другими средствами, такими как ССО или другой измерительный процесс, стабильность которого продемонстрирована.

8.3.2 При использовании СО контроля с помощью контрольных карт причиной расхождений могут быть проблемы со стабильностью СО, а не с измерительной системой. Потребители СО должны осознавать эту возможность и проводить анализ причин и следствий.

8.3.3 Хотя СО, используемые для оценивания прецизионности, не обязательно должны иметь известные метрологически прослеживаемые значения рассматриваемых свойств, показатели прецизионности могут зависеть от номинального значения измеряемой величины, поэтому знание номинальных значений рассматриваемых параметров обычно требуется для оценивания пригодности СО, выбранного для проверки прецизионности.

8.3.4 Рекомендации более общего характера по аспектам пригодности СО, подлежащим рассмотрению, описаны в разделе 13.

8.4 Измерение

8.4.1 Потребитель должен выполнить независимые повторные измерения. «Независимые» — это с практической точки зрения означает, что на результат повторного измерения не влияют результаты предыдущих повторных измерений. Выполнение повторных измерений означает повторное выполнение всей процедуры в целом. Например, при химических анализах твердого материала процедуру следует повторять от взвешивания навески до конечного снятия показаний или вычисления результата.

Пример — Если измерение содержания свинца в СО почвы состоит из отбора выборочных проб, разрушения навески с последующим измерением аликвот, тогда результаты будут независимыми в отношении отбора выборочных проб, разрушения и измерения. Если, наоборот, одна аликвота измеряется повторно, тогда полученное стандартное отклонение охватывает только эффекты повторяемости измерения аликвоты.

Перед началом экспериментальной работы очень важно проверить, какая часть процесса описана стандартным отклонением σ_{wo}. Во многих стандартах на испытания указанная повторяемость относится к стандартному методу испытания в целом. Поэтому измерения по оценке повторяемости такого метода испытания должны выполняться соответственно, а именно путем полного повторения метода испытания для всех и каждой (выборочной) пробы.

8.4.2 Независимые повторные измерения могут достигаться различными способами в зависимости от характера процесса. Тем не менее параллельное повторение не всегда рекомендуется ввиду того, что одна ошибка на любом этапе процедуры может повлиять на результаты всех повторных измерений. Кроме того, может возникнуть необходимость включать в процесс повторения такие этапы, как, например, калибровка измерительного оборудования.

Пример — При анализе железных руд повторное выполнение аналитической процедуры осуществляется в различные периоды времени и включает в себя соответствующую калибровку. В этом случае стандартное отклонение, рассчитанное от повторных измерений, также содержит вклады от повседневных изменений и калибровки.

8.5 Обработка данных

8.5.1 Данные, полученные таким образом, должны быть прежде всего исследованы на наличие каких-либо нарушений. Данные, идентифицированные как технически недостоверные, должны удаляться, независимо от того, считаются они пригодными или нет для (предполагаемого) распределения вероятностей полного массива данных. Технически недостоверные результаты обычно получаются в результате нарушений в процессе обработки и /или измерения пробы.

8.5.2 Второй тип нарушения включает результаты наблюдений, значения которых представляются удаленными от других результатов наблюдений в массиве данных. Часто, но не всегда можно найти техническую причину, и тогда эти данные следует удалить. Если техническое объяснение не найдено,

данные можно проверить на предмет возможных выбросов, пользуясь методами, установленными в ISO 5725-2 [8] или ISO 16269-4 [14]. Выбросы должны быть удалены или в редких случаях (например, при расчете погрешностей) заменены на скорректированные данные. Где это возможно, выбросы должны удаляться только на основе результатов более чем одной проверки на выбросы. Как правило, разбросы (квазивыбросы) должны сохраняться в массиве данных.

Примечания

1 Избыточное число предполагаемых выбросов свидетельствует о наличии проблем в данном измерительном процессе.

2 Удаление выбросов и особенно удаление разбросов (квазивыбросов) уменьшит разброс в массиве данных и, следовательно, может привести к слишком малому значению стандартного отклонения рассматриваемого измерительного процесса.

3 Применение большинства проверок на выбросы требует допущения, касающегося (ожидаемой) формы плотности распределения вероятности данных. Если такое допущение не согласуется с характером данных, такую проверку на выбросы нельзя применять.

8.6 Расчет и оценивание прецизионности

8.6.1 Прецизионность измерительного процесса оценивается путем сравнения внутрилабораторного стандартного отклонения в условиях повторяемости с требуемым значением внутрилабораторного стандартного отклонения, σ_{wo}.

Вычисляют среднее значение $\overline{x}$ и стандартное отклонение s_w:

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i; \tag{1}$$

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}, \tag{2}$$

где x_i — отдельный результат;

n — число результатов, за исключением выбросов.

8.6.2 Вычисляют следующее отношение:

$$\chi_c^2 = \frac{s_w^2}{\sigma_{wo}^2}, \tag{3}$$

где σ_{wo} — требуемое значение внутрилабораторного стандартного отклонения.

$$\chi_{table}^2 = \frac{\chi_{(n-1);0,95}^2}{n-1} \tag{4}$$

обозначает 0,95-квантиль χ^2 — распределения при степенях свободы (n – 1), деленный на число степеней свободы (n – 1).

Интерпретация χ^2:

$\chi_c^2 \le \chi_{table}^2$: Нет доказательства того, что данный измерительный процесс не является настолько прецизионным, как это требуется;

$\chi_c^2 > \chi_{table}^2$: Имеется доказательство того, что данный измерительный процесс не является настолько прецизионным, как это требуется.

Примечание — Значения для χ^2 могут быть взяты из таблиц или рассчитаны с применением программного обеспечения. Их можно найти во многих источниках, включая [15].

9 Оценивание смещения

9.1 Общие сведения

9.1.1 Проверка смещения является ключевым аспектом работы лабораторий. Она может выполняться как часть работ по обеспечению качества результатов измерения и/или валидации метода. Для

проверки смещения важно, чтобы репер, по которому проверяется смещение, был надежен и метрологически прослеживаем.

9.1.2 ССО может использоваться для оценивания смещения, если тип его материала и исследованные свойства соответствуют его назначению. Потребитель должен подтвердить пригодность ССО перед оцениванием смещения.

9.1.3 Материалы для контроля качества (МКК) и другие неохарактеризованные СО могут использоваться для оценивания прецизионности (см. раздел 8), но из-за отсутствия метрологически прослеживаемого значения свойства они не должны использоваться для оценивания смещения.

Примечание — Изготовление материалов для контроля качества описано в ISO Guide 80 [3].

9.1.4 В этом разделе даны рекомендации по оцениванию смещения. Определение прецизионности рассмотрено в разделе 8.

9.2 Подход к проверке смещения

9.2.1 Применение ССО для целей проверки смещения вносит свой вклад в метрологическое обоснование результата измерения. Это важная часть деятельности по валидации методики измерений. Если результаты измерений, полученные с использованием одного и того же ССО, ориентированные на одну и ту же измеряемую величину, метрологически прослеживаемы, эти результаты должны быть свободны от значительного смещения. В этом случае методики измерений дают результаты, прослеживаемые к одному и тому же реперу.

9.2.2 Наблюдаемое расхождение между измеренным значением и значением свойства, указанным в сертификате, должно быть меньше, чем стандартная неопределенность, связанная с этим расхождением, т. е.

$$|x_{meas} - x_{CRM}| \le k\sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2}. \quad (5)$$

Примечание — Выбор коэффициента охвата требует указания (предполагаемой) плотности распределения вероятностей и уровня доверия. Часто 95 % используются в качестве уровня доверия, но этот выбор может зависеть от применения.

9.2.3 Если условие (5) выполнено, тогда измеренные значения величины и значения свойств согласуются друг с другом в пределах их неопределенностей. Поскольку значение свойства ССО метрологически прослеживаемо к определенной установленной основе для сравнения, в идеальном случае — к Системе СИ, то при этом условии результат, полученный с применением ССО, подтверждает метрологическую прослеживаемость результатов, полученных при выполнении методики измерений.

9.2.4 Потребители должны калибровать свое измерительное оборудование независимо от ССО, используемого для проверки смещения. Лаборатория последовательно проводит оценивание правильности выполнения всех этапов методики измерений путем сравнения результата с установленным значением свойства *ССО.* Если лаборатория может использовать ту же методику измерений для своих рутинных образцов, она может продемонстрировать метрологическую прослеживаемость своего результата к установленной основе для сравнения — значениям свойства ССО.

Примечания

1 На практике может возникнуть необходимость изменить некоторые части методики измерений при применении ее для ССО. Изменения рутинной методики измерений, необходимые для измерения ССО, могут отрицательно сказаться на достоверности оценки. Чем больше изменений необходимо или чем более они существенны, тем менее полезной становится оценка.

2 В тех случаях, когда измеряемая величина определена через методику измерений, например в случае измерения содержания ферментов, изменение методики измерений приведет к изменению определения измеряемой величины.

9.2.5 Оценивание смещения метода, как указано в этом разделе, не ограничивается применением одного ССО. Фактически, если в наличии имеется более одного ССО, рекомендуется использовать более одного ССО для проверки метода по всему диапазону значений измеряемой величины, относящемуся к области применения метода.

9.3 Применение данных со смещением

9.3.1 Оценки смещения, полученные при применении ССО, использованных в калибровке, можно использовать непосредственно для внесения поправок. Такие поправки могут быть аддитивными, муль-

типликативными или сочетанием тех и других. Знание модели калибровки и ее конкретных аспектов необходимо для принятия решения о способе применения поправки.

9.3.2 При проведении испытаний поправка на смещение еще более сложная, так как поведение ССО может не в полной мере отражать поведение рутинных образцов. Во многих случаях рекомендуется совершенствовать метод до исключения смещения, а не вносить поправки на смещение. В некоторых стандартных методах испытаний предусмотрены критерии для приемлемого смещения.

Примечание — Если поведение ССО неадекватно и методика измерений не может быть улучшена, тогда ССО непригоден для использования при оценивании смещения исследуемой методики измерений.

9.3.3 Выражение для смещения имеет вид

$$d = x_{meas} - x_{CRM}, \tag{6}$$

и связанная с ним стандартная неопределенность оценивается по формуле

$$u(d) = \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2}. \tag{7}$$

9.3.4 Если смещение значительное, т. е. $|d| > U(d)$, обычно предпринимаются попытки обнаружить причину смещения и уменьшить или исключить его.

Примечание — $(d) = ku(d)$, где k обозначает должным образом выбранный коэффициент охвата.

9.3.5 Если значительное уменьшение или полное исключение смещения невозможно, то в результат измерений должна быть внесена поправка на смещение, и неопределенность, связанная со смещением, должна быть включена в оценку неопределенности. Поправки могут быть аддитивными или мультипликативными в зависимости от того, зависят ли они от значения корректируемой величины.

9.3.6 Если наблюдаемое смещение значительное и не корректируется, оно должно быть внесено в бюджет неопределенности. Для грубой аппроксимации квадрат смещения (т. е. d^2) добавляется в бюджет неопределенности для учета нескорректированного, значительного смещения.

9.3.7 Если смещение оценивается в диапазоне значений измеряемой величины, можно рассчитать среднее смещение, а также связанную с ним неопределенность. Общий подход описан в GUM (ISO/IEC Guide 98-3:2008, пункт 2.4.5).

10 Калибровка

10.1 Общие сведения

10.1.1 Для калибровки необходим ССО. ССО должны быть пригодны для калибровки оборудования в отношении:

a) физической формы,

b) соответствия сертифицированного свойства (свойств),

c) диапазона значений и их соответствия диапазону измерений,

d) точности соответствия их свойств свойствам рутинных образцов (коммутативность).

10.1.2 Может возникнуть необходимость в использовании комплекта ССО для калибровки средств измерений, в частности если возможно пропорциональное отклонение показания средства измерений по отношению к значению свойства.

10.1.3 Неопределенность, связанная со значением свойства, должна использоваться при оценивании неопределенности результата измерения, обусловленной калибровкой. Для этой цели можно использовать закон распространения неопределенностей, сформулированный в GUM, или любой другой механизм распространения вероятностей или неопределенностей.

10.2 Установление метрологической прослеживаемости

10.2.1 Использование ССО для калибровки средств измерений является удобным способом установления метрологической прослеживаемости калибровочной функции, полученной при использовании этого средства измерения. Обычно в модели калибровки используется(ются) значение(я) свойств ССО.

10.2.2 В некоторых случаях подходящий ССО имеется только в виде чистого вещества, в то время как метод калибровки требует материал другой физической формы. В таком случае в измерительном процессе необходимо использовать значение, полученное в процессе приготовления калибранта и связанную с ним неопределенность.

10.2.3 При калибровке оборудования с использованием ССО необходим определенный уровень обеспечения качества. Как минимум, калибровку следует проверять при помощи подходящего МКК[1)], использованного ранее калибранта или некоторых других средств, показывающих, что последняя калибровка согласуется с предыдущими калибровками.

Примечание — Проверку согласованности калибровок можно объединять с другими мерами по обеспечению качества, подтверждающими достоверность результатов измерений.

10.3 Модели калибровки

10.3.1 Использование ССО для целей калибровки является с точки зрения установления метрологической прослеживаемости и неопределенности измерений довольно простым способом. Значение, приписанное рассматриваемому свойству, вводится в расчет значения, приписываемого измеренному(ым) образцу(ам). В приложении В описаны три часто используемых случая включения значения ССО в расчеты, а именно:

- калибровка по одной точке;
- калибровка по двум точкам (брекетинг);
- многоточечная калибровка.

10.3.2 Калибровка по одной точке является самым простым методом; один калибрант (в этом контексте ССО) используется для калибровки измерительного оборудования, которое затем используется для приписывания значения(ий) измеренному(ым) образцу(ам).

10.3.3 Калибровка по двум точкам (брекетинг) требует два калибранта: один, имеющий большее значение свойства, чем значение(я) образца(ов), и другой, имеющий меньшее значение свойства, чем значение(я) образца(ов). С помощью линейной интерполяции между двумя калибрантами значения приписываются другим образцам.

10.3.4 Многоточечная калибровка широко используется, особенно в аналитической химии для проведения калибровки измерительного оборудования. Анализируют набор калибрантов и на основе измеренных откликов для установления зависимости между измеренным откликом и измеряемой величиной обычно используют нелинейную регрессию.

Примечание — Простым видом нелинейной зависимости является прямая линия.

10.3.5 Выражения для приписывания значения на основе этих трех основных подходов и оценивание связанной с ним неопределенности даны в приложении В.

11 Приписывание значений другим материалам

11.1 Общие сведения

11.1.1 При проведении калибровки средств измерений ССО особенно часто используются для приготовления других СО путем смешивания, разбавления или иным способом. Значение(я) свойств вновь приготовленного СО частично основано на значении(ях) свойств ССО, использованного для приготовления. Этот процесс подпадает под общее наименование работ «приписывание значений другим материалам». Методы приготовления включают гравиметрию и волюмометрию.

11.1.2 Это применение ССО очень широко распространено. Фактически большинство калибровок, выполняемых в аналитической химии, основаны на этой роли ССО. Чистые материалы часто используются для приготовления смесей или растворов, которые, в свою очередь, используются для калибровки оборудования. Иногда эти смеси или растворы дополнительно разбавляются перед применением. Концентрация, доля количества вещества или некоторые другие показатели состава могут быть рассчитаны на основе данных чистоты и данных, связанных с приготовлением материала.

Если оборудование, используемое в процессе приготовления, откалибровано надлежащим образом и проводится соответствующий мониторинг условий окружающей среды, возможно получение значений свойств, метрологически прослеживаемых к Системе СИ.

Примечания

1 Условия окружающей среды могут играть доминирующую роль в точности гравиметрии. В частности, при взвешивании объемных объектов, таких как газовые баллоны, выталкивающая сила воздуха может играть важную роль. Необходимость контроля условий окружающей среды зависит от тщательности оценивания неопределенности и требуемого уровня точности.

[1)] *МКК — материал для контроля качества.*

2 Измерения концентрации, в частности, зависимы от температуры. Эти эффекты могут быть незначительными с учетом других составляющих неопределенности в полевой лаборатории, но они не являются незначимыми по сравнению с другими источниками неопределенности в волюмометрическом процессе.

11.1.3 Рекомендуется проводить проверку согласованности значений, приписанных этим калибрантам. Такие проверки могут проводиться:

- путем сравнения нового калибранта со старым, уже прошедшим валидацию,
- путем оценивания эффекта от применения нового калибранта как части контроля качества, например с помощью измерения МКК.

11.1.4 Сравнение нового калибранта со старым, уже прошедшим валидацию, необходимо, если калибровка оказывает большое влияние на характеристики методики измерений в целом. Значение, рассчитанное по процедуре приготовления нового калибранта, x_{prep}, необходимо сравнить со значением, полученным с использованием старого калибранта, x_{meas}. Старый, проверенный калибрант используется для калибровки средства измерений, используемого для сравнения. Новый калибрант считается прошедшим валидацию, если

$$|x_{prep} - x_{meas}| \le k\sqrt{u_{prep}^2 + u_{meas}^2}, \quad (8)$$

где k обозначает соответственно выбранный коэффициент охвата при уровне доверия 95 %. В большинстве случаев $k = 2$ — подходящий выбор (ISO/IEC Guide 98-3:2008, раздел 7, для дальнейшего руководства по выбору коэффициентов охвата).

Кроме применения указанного выше критерия новый калибрант может также считаться прошедшим валидацию, если наблюдаемое расхождение незначительно ($x_{prep} - x_{meas}$) по сравнению с неопределенностью, требуемой измерением или методом испытания.

11.2 Чистые материалы

11.2.1 Чистые материалы играют решающую роль в установлении метрологической прослеживаемости во многих областях измерений, в частности, но не ограничиваясь этим, в химии.

Примечание — «Чистый» — это идеализированное понятие, так же как и однородный или стабильный. В действительности ни один материал не является чистым в абсолютном смысле этого слова.

11.2.2 При измерении состава чистые материалы часто формируют основу того, что называется «цепочкой прослеживаемости», т. е. это первое звено между чистым материалом и измерениями состава рассматриваемого вещества. Любой материал, используемый для этой цели, должен быть характеризован на примесях, которые должны быть идентифицированы и количественно определены в соответствии с назначением материала.

Пример 1 — Азот (степень чистоты 6.0) обычно содержит несколько нмоль/моль бензола. Эта примесь не очень существенна для приготовления синтетической смеси типа «природный газ» (где доля количества вещества азота обычно находится в пределах от 0,5 смоль/моль до 20 смоль/моль и бензола (если вообще присутствует) — в диапазоне от 1 мкмоль/моль до 10 мкмоль/моль), но эта примесь очень существенна для приготовления эталонов для контроля качества воздуха (где заданная молярная доля бензола составляет от 5 нмоль /моль до 50 нмоль/моль).

Пример 2 — Присутствие примесей в материалах, используемых для фиксированных точек на температурной шкале, приводит к отклонениям вследствие, например, понижения температуры затвердевания.

11.2.3 Многие химические вещества и другие чистые материалы выпускаются с известным содержанием примесей. Эта информация полезна в метрологическом контексте, если только она содержит:

- единицы измерений (например, моль/моль, если выражена в виде долей количества вещества),
- неопределенность, связанную с приписанными значениями.

Пример 1 — Для испытательной лаборатории, анализирующей следовые загрязнения в почве, обычно достаточно сравнить калибрант, приготовленный из нового чистого химического вещества со старым калибрантом, для которого было установлено, что он не имеет значительного смещения. Такое заключение может быть получено, например, по результатам повторного анализа МКК, МПКЛ (материал для проверки квалификации лабораторий) или использования ССО.

Пример 2 — Производитель, производящий калибранты для испытательных лабораторий, должен представлять метрологически прослеживаемые данные о составе и, следовательно, проводить

адекватную идентификацию и количественное определение примесей в чистых материалах (включая матрицу).

11.2.4 Анализ чистоты не ограничивается чистыми материалами, которые растворяются, разбавляются или иным способом доводятся до состояния, пригодного для измерений химического состава. Растворитель, матричный газ и т. д. должны анализироваться на чистоту, так как могут также содержать определяемые количества примесей, которые могут повлиять на результаты измерений.

При измерении и испытании такой анализ чистоты можно проводить как проверку холостого реагента, т. е. проверку того, является ли уровень примесей достаточно низким, чтобы им можно было пренебречь на последующих этапах измерительной процедуры.

11.3 Гравиметрия и волюмометрия

11.3.1 Гравиметрия и волюмометрия широко используются как методы приготовления калибрантов.

11.3.2 Значения свойств калибрантов рассчитываются на основе процедуры, использованной для их приготовления.

11.3.3 Неопределенность, связанная со значениями свойств, может быть получена в соответствии с законом распространения неопределенности и моделями, как указано в 10.3.1.

11.3.4 Многие калибранты нестабильны по отношению к одному или нескольким свойствам с течением времени. Для получения достоверных результатов во время калибровки средства измерений значения свойств, приписанные ранее калибранту, должны быть допустимыми в пределах их неопределенностей. Может возникнуть необходимость проведения некоторых видов проверки стабильности.

11.3.5 Проверка стабильности калибрантов может проводиться многими способами. Некоторые методы указаны ниже:

a) проведение исследования стабильности;

b) сравнение результатов измерений, полученных с использованием нового и старого калибрантов на одном и том же образце, сохраненных МПКЛ или МКК;

c) калибровка средства измерений с использованием старого калибранта и измерение нового с последующим сравнением измеренного значения со значением, приписанным калибранту;

d) проверка всей методики измерений с использованием независимого ССО.

Исследование стабильности может быть трудоемко, но необходимо. Исследование стабильности рассмотрено в руководствах ИСО [1] и [2].

11.3.6 Значения, приписанные калибрантам, должны быть действительны в течение всего срока годности калибрантов. Лаборатории должны установить такие сроки годности для своих калибрантов, чтобы не было необходимости в проведении специальных проверок и можно было полагаться на хороший контроль качества для обнаружения проблем с калибрантами.

Если нужно установить такие сроки годности, качество калибрантов необходимо регулярно проверять для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов, полученных с их использованием, особенно если они используются в течение длительных периодов времени.

12 Принятые шкалы

12.1 Общие сведения

12.1.1 Многие шкалы величин использовались со времен ранних цивилизаций. Первоначально почти все из них были условными, независимыми и неточными. Научный и технический прогресс, а также международная торговля привели к необходимости и возможности создания единой, рациональной и непротиворечивой системы единиц, Системы СИ, официально принятой во всем мире. Но она неприменима к определенным типам измерений, для которых необходимо создать, поддерживать и применять определенные принятые единицы, не входящие в Систему СИ. В других случаях единица, относящаяся к измеряемой величине, входит в Систему СИ, но воспроизведение этой единицы в соответствии с определением технически трудоемко и дорогостояще. Поэтому реализация измерений более удобна на практической шкале опорных значений, приписанных свойствам материала. Хотя шкала опорных значений и строгая условная шкала теоретически отличаются друг от друга, они аналогичны по отношению к использованию стандартных образцов и поэтому будут рассматриваться вместе как принятые шкалы.

12.1.2 Принятые шкалы основаны на значениях, приписанных стандартным образцам. Приписанные значения указываются в стандартных технических условиях, международных рекомендациях или другой справочной документации; поэтому стандартный образец, реализующий фиксированную точку на принятой шкале, должен иметь одно и то же качество во всем мире. ССО этого типа сертифицированы по значению свойства, т. е. они измерены на эталонном оборудовании с помощью референтных *методик* измерений.

12.1.3 Очевидно, что ССО устанавливают только фиксированные точки из шкалы величины. Измерение на шкале требует фиксированную точку и математическую функцию, проходящую через нее, либо две или более фиксированные точки с установленными методами интерполяциями между ними.

Примечание — Существует несколько специальных дискретных шкал, например шкала Мооса для измерений твердости в геологических испытаниях. Шкала основана на десяти минералах, которым приписаны десять степеней твердости: каждый более твердый минерал царапает менее твердый.

12.1.4 Принятая шкала имеет две основы: сертифицированный стандартный образец, реализующий фиксированные точки, и стандартные технические условия (или аналогичный документ), где указан метод измерений. Они должны быть строго определены для обеспечения совместимости измерений на принятой шкале.

В стандартные технические условия включают подробную информацию, необходимую для установления и использования шкалы, основанной на приписанных значениях, или протоколы экспериментальных процедур или вычислений, зависящих от предположений. Рекомендуется включать требования к сертифицированному стандартному образцу в те же самые стандартные технические условия, где описывается метод измерений. С помощью необходимых ССО и соответствующих стандартных технических условий потребитель может реализовать измерительную шкалу и, пользуясь этой шкалой, измерить свой образец и провести калибровку средства измерений.

12.1.5 Для оценивания неопределенности измерений по шкале потребитель должен рассмотреть неопределенности при создании шкалы и неопределенность, связанную с реализацией ее фиксированных точек с помощью ССО. Иногда потребители требуют уровень неопределенности при конечном использовании ниже неопределенности фиксированных точек, установленных с помощью ССО (например, при измерении pH в крови). Они должны знать, что неопределенность измерений по шкале обязательно больше, чем неопределенность фиксированных точек. Повторное измерение ССО и настройка шкалы (подходящий выбор точек, характеристик и повторяемости вычисляющего средства измерений и т. д.) также вносят вклад в общую неопределенность.

12.1.6 При выборе ССО для реализации фиксированных точек шкалы следует руководствоваться требуемым уровнем неопределенности конечного использования. Для того, чтобы свести к минимуму неопределенность измеренного значения по шкале, потребитель должен применять ССО, сертифицированный в единицах шкалы. Безусловно, предполагается, что потребитель знаком со всей имеющейся информацией об измерительной процедуре реализации шкалы и с инструкциями по правильному применению ССО.

В определенных случаях потребитель может использовать чистые химические соединения для определения фиксированных точек, если ССО, сертифицированные в единицах шкалы, недоступны или дорогостоящи или нет необходимости в их использовании с учетом уровня неопределенности измерений. При выборе этой процедуры потребитель должен знать о необходимости корреляции между чистотой материала и свойством, на котором основана шкала, и о возможности проведения только грубой оценки неопределенности измерений.

Имеется множество принятых шкал и методов, предусматривающих применение ССО для их реализации, очень сильно отличающихся друг от друга. В 12.2 и 12.3 приведены два примера, иллюстрирующие различные свойства некоторых принятых шкал.

12.2 Шкала pH

12.2.1 В связи с тем, что невозможно экспериментально определить абсолютную активность отдельного иона, признается, что значение pH является неточной физической величиной. Для того чтобы придать наибольшую значимость измеренному pH, принята шкала pH, определяемая с помощью эталонных растворов, имеющих приписанные значения pH. Эти значения определяются измерением электродвижущей силы (э.д.с.) элемента «водород-серебро/хлорид серебра» без переноса и с помощью определенного метода расчета, основанного на соглашении.

12.2.2 В различных национальных стандартах описываются методы приготовления и приписывания значений pH эталонным растворам. Неопределенность сертифицированных значений этих эталонных растворов ограничена несколькими тысячными долями единицы pH.

12.3 Октановое число

12.3.1 Шкала октановых чисел определена в совместных стандартах ASTM — IP. В международных стандартах, а также в ряде национальных стандартов даются ссылки на эти стандарты. В стандартах ASTM D 2699-95a/IP 237 и ASTM D 2700-95a/IP 236 описаны методы испытаний детонационных характеристик моторных топлив исследовательским и моторным методами соответственно. В этих стандартах октановое число топлива определяется сравнением его детонационной стойкости со значением этой характеристики, полученным на смесях эталонных топлив ASTM с известным октановым числом в стандартных рабочих условиях. Стандартные образцы и компоненты смешения приведены в приложениях к обоим стандартам.

12.3.2 В стандартах ASTM приведена ссылка на SRM NIST № 1816a (изооктан, 99,987 %) и SRM № 1815a (*n*-гептан, чистота 99,987 %). Эти вещества используются преимущественно при сертификации коммерчески выпускаемых эталонных топлив для испытаний ASTM Knock. В стандартах указаны спецификации на эти эталонные топлива, а также их поставщики. Ответственность за соответствие поставляемых эталонных топлив спецификациям лежит на поставщиках. Сертификация ASTM основана на проверке физических свойств образцов. Поставщикам требуется измерить пробу стандартного образца, подлежащего сертификации, и одновременно измерить соответствующий SRM для обеспечения прослеживаемости продукции к принятому стандартному образцу. Сертификат, выдаваемый ASTM поставщикам, дает последним полномочия гарантировать, что поставляемый материал прошел необходимые испытания, и указать результаты испытаний.

13 Выбор ССО и СО

13.1 Общие сведения

13.1.1 Стандартные образцы и сертифицированные стандартные образцы, в частности, могут применяться для различных целей в измерительном процессе. Эти цели включают:

- калибровку;
- установление метрологической прослеживаемости;
- валидацию метода;
- приписывание значений свойствам других материалов;
- контроль качества.

13.1.2 Настоятельно рекомендуется использовать СО и ССО, изготовленные (а для ССО — сертифицированные) в соответствии с ISO Guide 34 [1] и ISO Guide 35 [2]. В идеальном случае такое соответствие четко оговаривается в сопроводительной документации. Потребитель должен убедиться, что это действительно так, в противном случае — обратиться к производителю СО.

13.1.3 Не каждый СО может использоваться для каждой из вышеперечисленных целей. Кроме того, конкретный СО можно использовать только для отдельной цели в конкретном измерении.

Пример — Синтетическая смесь типа «природный газ», аттестованная по содержанию метана, этана, изобутана, н-бутана, азота и двуокиси углерода, может быть использована для калибровки газового хроматографа (ГХ). Ее нельзя использовать одновременно в том же самом измерении для проверки правильности результатов измерений. Но этот ССО может использоваться для оценки других аспектов работы ГХ, таких как время удерживания, разделение пиков и прецизионность.

13.1.4 Стандартные образцы могут выпускаться в различных формах [16]. Некоторые из наиболее распространенных форм включают:

a) чистые вещества, охарактеризованные на химическую чистоту и другие свойства, такие как точка плавления, вязкость, энтальпия сгорания;

b) стандартные растворы и газовые смеси, часто приготовленные гравиметрическим методом из чистых веществ;

c) матричные стандартные образцы, охарактеризованные на состав определенных свойств, таких как содержание химических компонентов. Такие материалы могут быть приготовлены из материалов, встречающихся в природе, или путем синтеза;

d) физико-химические стандартные образцы, охарактеризованные по таким свойствам, как точка плавления, вязкость, октановое число, температура вспышки и поглощательная способность;

e) основы для сравнения или артефакты, охарактеризованные на функциональные свойства, такие как вкус, запах и т. д. Этот тип СО также включает образцы, охарактеризованные по различным свойствам, от образцов типа волокна до микробиологических образцов.

Выбор ССО или какого-либо другого вида СО для конкретной цели зависит от многих факторов, в том числе от предполагаемого применения и наличия.

13.1.5 Стандартные образцы можно найти в различных базах данных в Интернете, включая COMAR, базу данных ключевых сличений национальных метрологических институтов (KCDB) и вебсайты производителей стандартных образцов.

13.2 Выбор ССО

13.2.1 Следует принимать во внимание, что к любому ССО прилагается документация, содержащая как минимум следующие сведения [17]:

- общая информация о производителе, принимающем ответственность за сертификат;
- описание материала, включая, например, четкое указание о принадлежности его к животному или растительному происхождению;
- назначение ССО;
- для каждого свойства значение и связанную с ним (расширенную) неопределенность;
- метрологическая прослеживаемость сертифицированных значений свойств;
- дата истечения срока действия (срок действия) сертификата;
- инструкции по применению, включая ограничения;

надлежащие условия хранения.

Примечание — Для ССО, предназначенных для качественных измерений, свойства могут выражаться в виде перечисляемых значений (например, цвета) и неопределенности могут выражаться как вероятности.

13.2.2 В назначении ССО указываются цели, для которых этот ССО может использоваться в измерительном процессе.

13.2.3 Лаборатории должны быть в состоянии объяснить и обосновать выбор всех ССО и, конечно, любое решение не использовать ССО. Потребитель должен провести формальную оценку пригодности *ССО*, если он не может показать, что выбор этого СО не будет значительно влиять на результаты измерений. Процесс оценки пригодности ССО схематически изображен на рисунке 2. Различные аспекты, подлежащие включению в оценку, рассмотрены в 13.3.

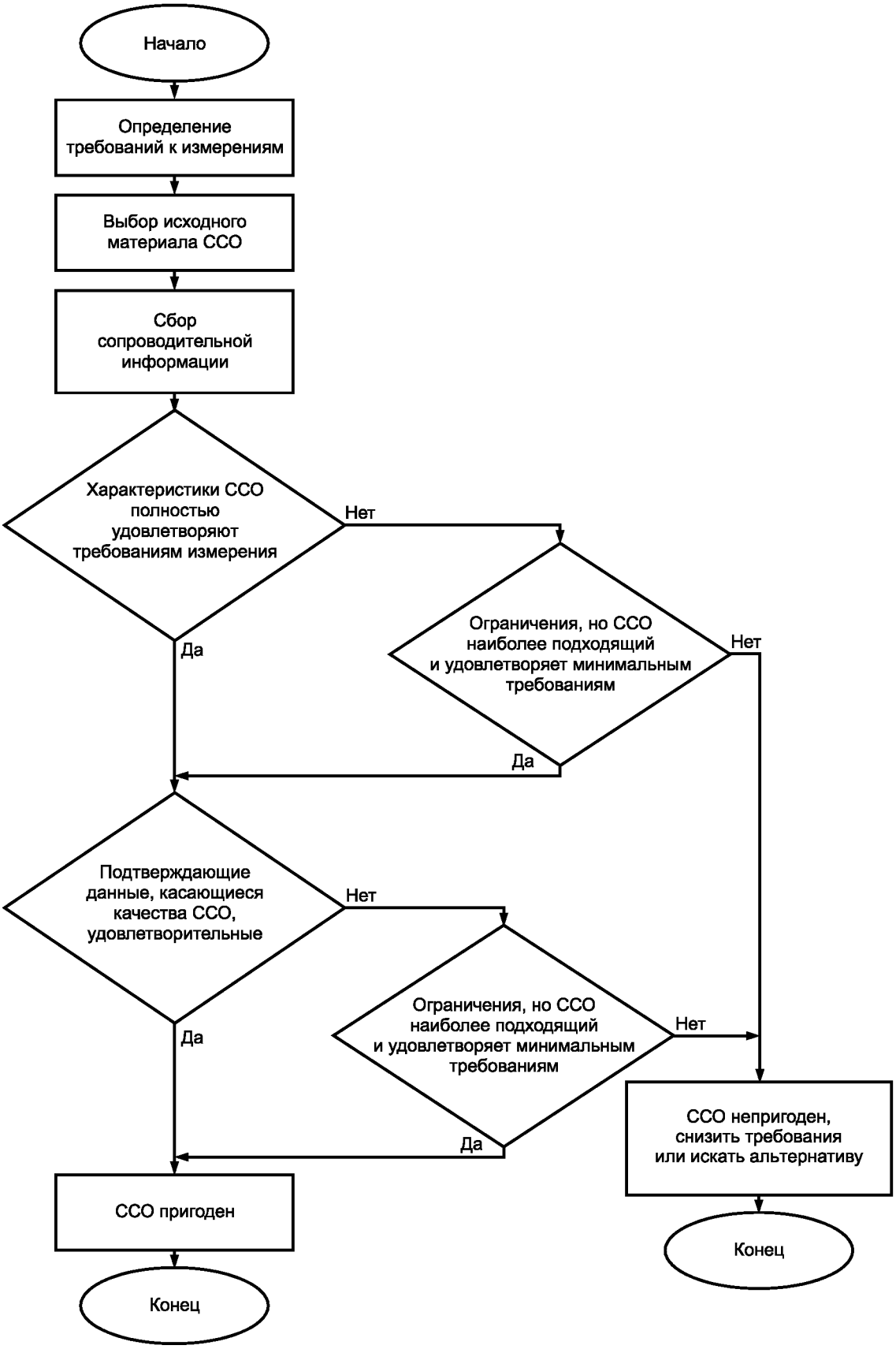


Рисунок 2 — Оценка пригодности ССО (в измененной форме, из [16])

13.3 Выбор СО

13.3.1 Для обсуждения выбора СО (кроме ССО) следует рассмотреть два случая:

a) охарактеризованные СО, *т. е. СО, которые имеют установленное(ые) значение(я) свойств;*

b) неохарактеризованные СО, т. е. СО, которые выпускаются без значений свойств.

СО, выпускаемые с установленными значениями свойств, должны отвечать требованиям ISO Guide 35 [2], и, следовательно, эти значения свойств должны быть метрологически прослеживаемы (предпочтительно к Системе СИ). Для выполнения своей цели эти СО должны выпускаться с пакетом документации, содержащей по меньшей мере такую же информацию, которая в ином случае была бы указана в сертификате СО [17]. Для таких СО применимы те же соображения, что и для выбора ССО (см. 13.2).

13.3.2 Многие СО выпускаются без указания значений свойств. Для большинства областей применения СО должны быть известны номинальные значения или диапазон(ы), в котором(ых), как ожидается, находится значение(я) свойств. Эти СО часто используются для различных видов контроля прецизионности, например ежедневного внутрилабораторного контроля качества. Кроме того, чтобы быть пригодными к применению, эти СО должны быть исследованы на однородность и стабильность в соответствии с ISO Guide 35 [2].

Примечание — Имеют место ситуации, когда СО без, например, данных по стабильности могут эффективно использоваться в измерительных процессах. Эти ситуации ограничены случаями, где стабильность СО можно продемонстрировать косвенно по какой-либо основе для сравнения, например путем включения в измерительный процесс другого СО (или ССО), по которому устанавливается стабильность.

13.4 Пригодность для измерительной системы

Потребитель ССО должен решить, какие свойства данного ССО имеют отношение к методике измерений, принимая во внимание подход к его аттестации, указание о назначении и инструкции по правильному использованию данного ССО, приведенные в сертификате.

a) **Значение свойства.** ССО должен обладать свойствами на том(тех) уровне(ях) *значений*, который(ые) соответствует(ют) уровню, на котором планируется реализовывать данный измерительный процесс, например уровень *(диапазон)* концентрации.

b) **Матрица.** ССО должен иметь матрицу, как можно более близкую к матрице материала, являющегося объектом данного измерительного процесса, например углерод в низколегированной стали или углерод в нержавеющей стали.

c) **Форма.** ССО может представлять собой образец для испытаний, готовое изделие или порошок. Образец может предусматривать определенный способ приготовления. ССО должен использоваться в той же форме (например, твердое вещество, газ и т. д.), что и испытуемая проба исследуемого материала.

d) **Наименьшая представительная проба.** В тех случаях, когда в сертификате ССО указана наименьшая представительная проба, которая должна быть отобрана для получения выборочной пробы, представительной по отношению ко всему материалу, следует придерживаться этого указания.

e) **Количество.** Количество ССО должно быть достаточным для всей программы экспериментов, включая некоторый запас, если это считается необходимым.

f) **Стабильность.** Всегда, когда это возможно, ССО должен обладать стабильными свойствами в течение всего эксперимента. Имеют место три случая:

1) свойства стабильны, и меры предосторожности не нужны;

2) при возможном влиянии условий хранения на сертифицированное значение упаковку с ССО следует хранить перед вскрытием и после вскрытия в условиях, указанных в сертификате;

3) свойства (которые изменяются с некоторой известной скоростью) в конкретные моменты времени приведены в сертификате, поставляемом вместе с ССО. Потребитель должен следовать инструкциям по применению, указанным в сертификате или в других документах. Значения свойств и указанные неопределенности действительны только при соблюдении этих условий.

g) **Допустимая неопределенность сертифицированного значения.** Неопределенность сертифицированного значения должна отвечать требованиям прецизионности и правильности, установленным в 6.2.

h) **Коммутативность.** В тех случаях, где это уместно, потребитель должен определить, коммутативен ли ССО по отношению к его назначению [18], [19]. Данные оценивания коммутативности, полученные производителем ССО, могут предоставляться в помощь потребителю для проведения оценивания коммутативности ССО.

В этом случае необходимо оценить влияние матрицы и влияние подготовки пробы.

Приложение А
(справочное)

Ключевые характеристики стандартного образца по отношению к наиболее распространенным областям его применения

Таблица А.1 — Ключевые характеристики стандартных образцов и их значимость в наиболее распространенных областях применения

	Контроль прецизионности	Контроль смещения	Калибровка/ принятые шкалы	Приписывание значений другим материалам
Указание исследуемого свойства	Требуется	Требуется	Требуется	Требуется
Значение свойства		Требуется	Требуется	Требуется
Установленная неопределенность		Требуется	Требуется	Требуется
Указанный уровень однородности	Требуется	а	а	а
Указанный уровень стабильности	Требуется	а	а	а
Утверждение о метрологической прослеживаемости		Требуется	Требуется	Требуется
Инструкции по применению	Требуется	Требуется	Требуется	Требуется
Срок действия сертификата		Требуется	Требуется	Требуется

В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение:

а — Составляющая неопределенности включена в установленную неопределенность, связанную со значением свойства.

Приложение В
(справочное)

Модели калибровки и связанные с ними модели неопределенности

В.1 Калибровка по одной точке

В.1.1 При условии, что y_{CCO} и y_{sample} — отклики, полученные при измерении ССО и пробы соответственно, и x_{CCO} — значение свойства ССО, результат измерения пробы можно рассчитать по формуле

$$x_{sample} = x_{CRM}\frac{y_{sample}}{y_{CRM}} \tag{В.1}$$

Неопределенность, связанную с x_{sample}, можно рассчитать по формуле

$$u^2(x_{sample}) = x_{sample}^2\left\{\frac{u^2(x_{CRM})}{x_{CRM}^2} + \frac{u^2(y_{CRM})}{y_{CRM}^2} + \frac{u^2(y_{sample})}{y_{sample}^2}\right\}. \tag{В.2}$$

Неопределенность $u(x_{sample})$ относится только к эффектам от повторяемости измерений и неопределенности, связанной со значением свойства ССО; этот бюджет неопределенности обычно следует дополнять вкладами в неопределенность от, например, отбора проб, промежуточных проб и преобразования проб.

В.1.2 Использование этой модели и связанной с ней оценки неопределенности ограничено ситуациями, при которых отношение между переменными x и y может быть точно смоделировано в рассматриваемом диапазоне с использованием отношения

$$y = a_1 x, \tag{В.3}$$

где a_1 обозначает наклон.

При значительном нулевом отклонении либо нелинейности модель калибровки по одной точке может быть недействительной или в выражение для стандартной неопределенности следует включить дополнительные члены.

В.2 Калибровка по двум точкам (брекетинг)

В.2.1 Для калибровки по двум точкам (брекетинг) требуются два ССО: один, имеющий значение выше значения неизвестного образца, и другой ниже этого значения. Результаты двух ССО используются для линейной интерполяции. Поэтому выбранный интервал должен быть достаточно небольшим для того, чтобы нелинейность детектора (если таковая имеет место) не привела к смещению в значении, приписанном неизвестному образцу. Следовательно, максимальный размер интервала зависит от нелинейности применяемой измерительной системы.

В.2.2 Модель для калибровки по двум точкам (брекетинг) имеет вид:

$$x_{sample} = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}\left(y_{sample} - y_1\right) + x_1, \tag{В.4}$$

где y обозначает отклик и x — измеряемое значение (например, концентрацию).

Значения ССО обозначаются x_1 и x_2, соответствующие отклики — y_1 и y_2, отклик пробы — y_{sample} и значение пробы — x_{sample}. Общая стандартная неопределенность, связанная с x_{sample}, может быть выражена через неопределенности переменных в правой части уравнения с использованием закона распространения неопределенности.

Выражение для суммарной стандартной неопределенности, связанной с x_{sample}, рассчитывается следующим образом:

$$u^2(x_{sample}) = \left(\frac{\partial x_{sample}}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial x_{sample}}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \left(\frac{\partial x_{sample}}{\partial y_2}\right)^2 u^2(y_1) + \left(\frac{\partial x_{sample}}{\partial y_2}\right)^2 u^2(y_2) + \left(\frac{\partial x_{sample}}{\partial y_{sample}}\right)^2 u^2(y_{sample}), \tag{В.5}$$

где коэффициенты чувствительности могут быть получены из аналитического дифференцирования выражения для x_{sample}. Выражения для коэффициентов чувствительности имеют вид:

$$\frac{\partial x_{sample}}{\partial x_1} = -\frac{y_{sample} - y_1}{y_2 - y_1} + 1, \tag{В.6}$$

$$\frac{\partial x_{sample}}{\partial x_2} = \frac{y_{sample} - y_1}{y_2 - y_1}, \tag{В.7}$$

$$\frac{\partial x_{sample}}{\partial y_1} = \frac{x_2 - x_1}{(y_2 - y_1)^2}(y_{sample} - y_1) - \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}, \quad (B.8)$$

$$\frac{\partial x_{sample}}{\partial y_2} = -\frac{x_2 - x_1}{(y_2 - y_1)^2}(y_{sample} - y_1), \quad (B.9)$$

$$\frac{\partial x_{sample}}{\partial y_{sample}} = \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1}. \quad (B.10)$$

Неопределенность $u(x_{sample})$ относится только к изменениям, связанным с повторяемостью измерений и неопределенности, связанной со значением свойства ССО; этот бюджет неопределенности обычно следует дополнять вкладами в неопределенность от, например, отбора проб, промежуточных проб и преобразования проб.

B.3 Многоточечная калибровка

B.3.1 Многоточечная калибровка широко используется как метод калибровки. Она не требует допущений, таких как отсутствие нулевого отклонения (калибровка по одной точке), линейности зависимости между откликом прибора y и значением свойства x (брекетинг и калибровка по одной точке).

B.3.2 Данные от многоточечной калибровки обычно требуют процедуры аппроксимации и соответствующей модели для получения значения для неизвестной пробы с учетом измеренного отклика этой пробы. В большинстве случаев необходимо использовать метод наименьших квадратов для получения параметров модели калибровки.

B.3.3 Существует большое разнообразие подходов к подбору аппроксимирующей кривой. Для распределения неопределенностей, связанных с x и y, следует применять метод, минимизирующий разность квадратов в обоих направлениях, принимая во внимание соответствующие неопределенности. В газовом анализе этот метод документирован как стандарт [20].

B.3.4 В качестве следующего лучшего варианта подбора кривой методом наименьших квадратов можно использовать традиционный обычный метод наименьших квадратов. Пример с расчетами дан в [23].

B.4 Метод стандартной добавки

Конкретный вид многоточечной калибровки известен в литературе по аналитической химии как метод стандартной добавки. Взамен использования отдельных калибрантов калибровочный стандарт добавляется к (преобразованной) пробе. С помощью экстраполяции определяется значение измеряемой величины.

Приложение С
(справочное)

Ошибки принятия решения

Оценивание какого-либо измерительного процесса на основе его прецизионности и правильности всегда связано с возможностью неверного заключения вследствие:

а) неопределенности результатов измерений и

б) ограниченного числа обычно получаемых повторных результатов.

Увеличение числа измерений ведет к уменьшению возможности неверного заключения, но во многих случаях риск ошибочного заключения следует уравновешивать в экономическом смысле с затратами на увеличение числа измерений. В связи с этим строгость критерия, разрабатываемого для оценки измерительного процесса, должна устанавливаться с учетом уровня прецизионности и правильности, требующегося для конечной цели использования.

Для целей настоящего стандарта применяется термин «нулевая гипотеза».

В данном случае нулевой гипотезой является то, что данный измерительный процесс характеризуется смещением, не превышающим предел, выбранный экспериментатором, и дисперсией, не превышающей заданное значение; альтернативной гипотезой является гипотеза, противопоставляемая нулевой гипотезе (см. также ISO 3534-1[24]).

Существуют два типа возможных ошибок при принятии или отклонении нулевой гипотезы:

а) **Ошибка 1-го рода:** Ошибка, совершаемая при отклонении нулевой гипотезы, тогда как в действительности нулевая гипотеза верна.

1) **Риск 1-го типа:** Вероятность совершения ошибки 1-го рода. Ее значение меняется в зависимости от реальной ситуации.

2) **Уровень значимости:** Заданное значение, обычно обозначаемое α, ограничивающее вероятность совершения ошибки 1-го рода.

б) **Ошибка 2-го рода:** Ошибка, совершаемая при неспособности отвергнуть нулевую гипотезу, тогда как в действительности верна альтернативная гипотеза.

1) **Риск 2-го типа:** Вероятность совершения ошибки 2-го рода, обычно обозначаемая β. Ее значение зависит от реальной ситуации и может быть вычислено только в том случае, если в достаточной мере установлена альтернативная гипотеза.

2) **Значимость критерия:** Вероятность несовершения ошибки 2-го рода, обозначаемая $(1 - \beta)$. Это вероятность отклонения нулевой гипотезы, тогда как в действительности верна альтернативная гипотеза.

Выбор значений как α, так и β обычно основывается на экономических соображениях, диктуемых важностью последствий такого решения. Эти значения, как и альтернативная гипотеза, должны выбираться до начала измерительного процесса.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3534-1	MOD	ГОСТ Р 50779.10—2000 (ИСО 3534-1:93) «Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения»
ISO Guide 30	IDT	ГОСТ ISO Guide 30—2019 «Стандартные образцы. Некоторые термины и определения»
ISO/IEC Guide 98-3	IDT	ГОСТ 34100.3—2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»
ISO/IEC Guide 99:2007	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированный стандарт.

Библиография[1]

[1] ISO Guide 34[1)] General requirements for the competence of reference material producers (Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов)

[2] ISO Guide 35 Reference materials — Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability (Стандартные образцы. Руководство по определению характеристик и оценке однородности и стабильности)

[3] ISO Guide 80 Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs) (Руководство по изготовлению материалов для контроля качества (МКК) предприятия)

[4] ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий)

[5] ISO 15189 Medical laboratories — Requirements for quality and competence (Медицинские лаборатории. Требования к качеству и компетентности)

[6] NEN 7779:2008 Environment — Measurement Uncertainty (Окружающая среда. Неопределенность измерения)

[7] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие положения и определения)

[8] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения)

[9] ISO 5725-3 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерения)

[10] ISO 5725-4 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерения)

[11] ISO 5725-5 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 5:Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерения)

[12] ISO 5725-6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 6. Использование значений точности на практике)

[13] ISO 7870-5 Control charts — Part 5: Specialized control charts (Контрольные карты. Часть 5. Специализированные контрольные карты)

[14] ISO 16269-4 Statistical interpretation of data — Part 4: Detection and treatment of outliers (Статистическая интерпретация данных. Часть 4. Обнаружение и обработка выбросов)

[15] Snedecor G .W. & Cochran W.G. Statistical Methods (8th edition). Ames, Iowa. Blackwell Publishing Professional

[16] International Laboratory Accreditation Cooperation. ILAC G9: 2005, Guidelines for the Selection and Use of Reference Materials (Международная ассоциация по аккредитации лабораторий. ИЛАК G9:2005, Руководства по выбору и применению стандартных образцов)

[17] ISO Guide 31 Reference materials — Contents of certificates and labels (Стандартные образцы. Содержание сертификатов и этикеток)

[18] ISO 15194 In vitro diagnostic medical devices — Measurement of quantities in samples of biological origin — Requirements for certified reference materials and the content of supporting documentation (Изделия медицинские для диагностики in vitro. Измерения величин в пробах биологического происхождения. Требования к аттестованным стандартным образцам и содержанию сопроводительной документации)

[19] Vesper H.W., Miller W.G., Myers G.L. Reference Materials and Commutability. Clin. Biochem. Rev. 2007, 28(4), pp. 139—147

[1)] *В 2016 году Руководство ISO Guide 34:2009 заменено на международный стандарт ISO 17034:2016 «Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов».*

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

[21] Analytical Methods Committee (AMC) Technical brief No. 10. Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables. Royal Society of Chemistry 2002, UK

[22] Ripley B.D., & Thompson M. Regression techniques for analytical bias. Analyst (Lond.). 1987, 112 pp. 377—383

[23] Ellison S.L.R., Rosslein M., Williams A. eds. Eurachem/Citac Guide — Quantifying uncertainty in analytical measurement. LGC, London, Third Edition, 2012

[24] ISO 3534-1 Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability (Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Общие статистические термины и термины, используемые в теории вероятности)

УДК 655.535.2:006.354 МКС 17.020

Ключевые слова: сертифицированные стандартные образцы, сертифицированное значение стандартного образца, применение сертифицированного стандартного образца, применение стандартного образца, калибровка, контроль точности, контроль правильности, валидация

БЗ 11—2019/106

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.10.2019. Подписано в печать 06.11.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,78.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» 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