МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ
СТАНДАРТИЗАЦИИ

**РМГ 93—
2015**

Государственная система обеспечения единства измерений

ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о межгосударственных рекомендациях

1 РАЗРАБОТАНЫ Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)

2 ВНЕСЕНЫ Техническим комитетом по стандартизации МТК 053 «Основные нормы и правила по обеспечению единства измерений»

3 ПРИНЯТЫ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 октября 2015 г. № 81-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
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 июля 2016 г. № 864-ст межгосударственные рекомендации РМГ 93—2015 введены в действие в качестве национальных рекомендаций Российской Федерации с 1 января 2017 г.

5 ВЗАМЕН РМГ 93—2009

*Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящих рекомендаций соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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, определения и обозначения 2
4 Источники неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца 5
5 Оценивание неопределенности от нестабильности 5
5.1 Способы оценивания неопределенности от нестабильности 5
5.2 Классическое исследование стабильности 6
5.3 Изохронное исследование стабильности 9
6 Оценивание неопределенности от неоднородности материала стандартного образца 10
6.1 Общие требования 10
6.2 Оценивание неопределенности от неоднородности для дисперсных материалов 11
6.3 Оценивание неопределенности от неоднородности для монолитных материалов 12
7 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца 15
7.1 Способы определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца 15
7.2 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца при межлабораторном эксперименте 15
7.3 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца по методике измерений в одной лаборатории 21
8 Оценивание суммарной стандартной неопределенности и расширенной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца 25
Приложение А (справочное) Статистические таблицы 26
Библиография 27

Введение

Оценивание значений метрологических характеристик стандартных образцов является одним из важных этапов работ при разработке, выпуске из производства партий или экземпляров стандартных образцов. В рамках Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) действует система нормативных документов по стандартным образцам, устанавливающая алгоритмы оценивания сертифицированного (аттестованного) значения СО, характеристики погрешности сертифицированного (аттестованного) значения СО и ее составляющих (ГОСТ 8.531, ГОСТ 8.532, РМГ 53, РМГ 55).

В рамках работ по гармонизации межгосударственных нормативных документов в области стандартных образцов с руководствами Международной организации по стандартизации (ИСО) в государствах-членах МГС разработана и принята серия межгосударственных стандартов:

- ГОСТ 32934—2014 Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов;
- ГОСТ ISO Guide 31—2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток;
- ГОСТ ISO Guide 34—2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов;
- ГОСТ ISO Guide 35—2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации),

устанавливающих, в том числе, термины и определения в области стандартных образцов, требования к компетентности изготовителей СО, требования к содержанию сертификатов (паспортов) и этикеток стандартных образцов. ГОСТ ISO Guide 35—2015 устанавливает общие принципы и требования по разработке, созданию стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, предлагает общие модели проведения исследований однородности, стабильности и характеризации материала стандартного образца, принципы оценивания аттестованного значения и неопределенности аттестованного значения стандартного образца и ее составляющих.

Настоящие рекомендации по межгосударственной стандартизации входят в серию межгосударственных нормативных документов в области стандартных образцов, и предлагают алгоритмы оценивания аттестованного значения стандартного образца и неопределенности аттестованного значения стандартного образца и ее составляющих. Алгоритмы оценивания метрологических характеристик стандартных образцов, изложенные в настоящем документе, не противоречат общим принципам расчета метрологических характеристик стандартных образцов, изложенных в ГОСТ ISO Guide 35—2015, а в ряде случаев, таких как оценивание неопределенности от нестабильности, оценивание неопределенности от неоднородности (для монолитных материалов), оценивание неопределенности от характеризации по результатам расчетно-экспериментальной процедуры приготовления СО, с применением аттестованной методики измерений, межлабораторного эксперимента, дополняют общие положения, обозначенные международным документом.

В настоящих рекомендациях учтен тот факт, что в ряде государств-членов МГС в соответствии с национальным законодательством в области обеспечения единства измерений приняты термины, различающиеся по наименованию, но идентичные по смысловой нагрузке. Это такие термины, как «сертифицированное значение» и «аттестованное значение», «сертификат стандартного образца» и «паспорт стандартного образца». В тексте документа даны соответствующие двойные наименования терминов. При применении этих терминов рекомендуется учитывать терминологию, принятую в национальных стандартах[1].

Настоящий документ предназначен для применения изготовителями межгосударственных стандартных образцов, государственных стандартных образцов (стандартных образцов утвержденных типов), стандартных образцов отраслей и предприятий государств-членов МГС.

---

[1] В Российской Федерации приняты термины «аттестованное значение», «аттестованная характеристика», «паспорт стандартного образца».

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов (далее — СО) и устанавливают алгоритмы оценивания их метрологических характеристик[1].

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 32934—2014 Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов

ГОСТ ISO Guide 31—2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток

ГОСТ ISO Guide 34—2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов

ГОСТ ISO Guide 35—2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)

ГОСТ 8.010—2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений[2]

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 8.531—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности

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

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

[1] В настоящем документе приведены алгоритмы оценивания аттестованного значения и расширенной неопределенности аттестованного значения, включая ее составляющие, с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35—2015. Алгоритмы оценивания характеристики погрешности аттестованного значения стандартного образца и ее составляющих приведены в ГОСТ 8.532, ГОСТ 8.531, РМГ 53, РМГ 55, перечисленных в разделе 2 настоящего документа.

[2] В Российской Федерации применяется ГОСТ Р 8.563—2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

Издание официальное

РМГ 53—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений

РМГ 55—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения

Примечание — При пользовании настоящими рекомендациями целесообразно проверить действие ссылочных межгосударственных документов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при использовании настоящими рекомендациями следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и обозначения

3.1 В настоящих рекомендациях применены термины по ГОСТ 38934, РМГ 29, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **неопределенность (измерений):** Неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых измеряемой величине на основании измерительной информации.

Примечание — Неопределенность измерений включает составляющие, обусловленные систематическими эффектами, в том числе составляющие, связанные с поправками и приписанными значениями эталонов, а также дифференциальную неопределенность. Иногда поправки на оцененные систематические эффекты не вводят, а вместо этого их рассматривают как составляющие неопределенности измерений.

3.1.2 **стандартная неопределенность (измерений):** Неопределенность измерений, выраженная в виде стандартного отклонения.

3.1.3 **суммарная стандартная неопределенность (измерений):** Стандартная неопределенность измерений, которую получают суммированием отдельных стандартных неопределенностей измерений, связанных с входными величинами в модели измерений.

Примечание — В случае корреляции входных величин в модели измерений при вычислении суммарной стандартной неопределенности измерений должны также учитываться ковариации.

3.1.4 **расширенная неопределенность (измерений):** Произведение суммарной стандартной неопределенности и коэффициента охвата большего, чем число один.

Примечание — Коэффициент зависит от вида распределения вероятностей выходной величины в модели измерений и выбранной вероятности охвата.

3.1.5 **коэффициент охвата:** Число, большее, чем один, на которое умножают суммарную стандартную неопределенность измерений для получения расширенной неопределенности измерений.

3.1.6 **способ определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Метрологически обоснованная процедура установления сертифицированного (аттестованного) значения СО.

3.1.7 **неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Составляющая неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО, обусловленная способом определения сертифицированного (аттестованного) значения СО.

Примечание — В Руководстве [2] эта составляющая неопределенности трактуется как «неопределенность от характеризации» («uncertainty due to characterization»).

3.1.8 **стандартная неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца, выраженная в виде стандартного отклонения.

3.1.9 **неопределенность от неоднородности:** Составляющая неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО, обусловленная различием значений аттестуемой характеристики СО в различных частях (пробах) материала СО.

3.1.10 **стандартная неопределенность от неоднородности:** Неопределенность от неоднородности, выраженная в виде стандартного отклонения.

3.1.11 **неопределенность от нестабильности:** Составляющая неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО, обусловленная изменением значения аттестуемой характеристики СО в течение срока годности экземпляра СО.

3.1.12 **стандартная неопределенность от нестабильности:** Неопределенность от нестабильности, выраженная в виде стандартного отклонения.

3.1.13 **влияющая величина:** Величина, которая при прямом измерении не влияет на величину, которую фактически измеряют, но влияет на соотношение между показанием и результатом измерения.

3.1.14 **неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Параметр, характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны сертифицируемой (аттестуемой) характеристике СО.

3.1.15 **стандартная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО, выраженная в виде стандартного отклонения.

3.1.16 **суммарная стандартная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Стандартная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО, оцененная с учетом вклада стандартных неопределенностей от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО, от неоднородности, от нестабильности.

3.1.17 **расширенная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца:** Неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых сертифицированному (аттестованному) значению на основании измерительной информации.

3.1.18 **неэмпирические (рациональные) методики измерений:** Методики измерений, результаты которых не зависят от используемого метода.

Примечание — В Руководстве [3], подраздел 5.2 использован термин «неэмпирические (рациональные) методы».

3.1.19 **эмпирические методики измерений:** Методики измерений, результаты которых зависят от используемого метода.

Примечание — В Руководстве [3], подраздел 5.2 использован термин «эмпирические методы».

3.1.20 **прецизионность (измерений):** Близость между показаниями или измеренными значениями величины, полученными при повторных измерениях для одного и того же или аналогичных объектов при заданных условиях.

Примечания

1 «Заданные условия» могут быть, например условиями повторяемости измерений, условиями промежуточной прецизионности измерений или условиями воспроизводимости измерений [4].

2 Понятие прецизионность измерений используется для определения понятий повторяемости измерений, промежуточной прецизионности измерений и воспроизводимости измерений.

3 Прецизионность измерений характеризует близость к нулю случайной погрешности измерений.

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

3.1.22 **повторяемость (измерений):** Прецизионность измерений в условиях повторяемости измерений.

3.1.23 **стандартное отклонение повторяемости:** Стандартное отклонение результатов измерений (испытаний), полученных в условиях повторяемости [4].

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

Примечания

1 В исключительных случаях разные средства измерений могут применяться в соответствии с разными методиками измерений.

2 Описание условий должно включать все условия, изменяемые и неизменяемые, насколько это оправдано практически.

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

3.1.26 **стандартное отклонение воспроизводимости:** Стандартное отклонение результатов измерений (или испытаний), полученных в условиях воспроизводимости [4].

3.1.27 **стабильность стандартного образца:** Способность СО сохранять в определенных пределах установленное значение свойства в течение определенного промежутка времени при хранении в заданных условиях[1].

3.1.28 **исследование стабильности стандартного образца:** Изучение материала СО с целью установления срока годности экземпляра СО, условий его хранения и применения, транспортирования, при которых оцениваются возможные изменения значений аттестованной характеристики СО под влиянием факторов нестабильности.

3.1.29 **факторы нестабильности:** Совокупность внешних условий и физических и химических процессов, протекающих в материале СО, вызывающих изменение аттестованной характеристики СО.

3.1.30 **ускоренное старение:** Хранение материала СО при исследовании стабильности СО в условиях, существенно усиливающих воздействие факторов нестабильности.

3.2 В настоящих рекомендациях использованы следующие обозначения:

$\hat{A}$ — сертифицированное (аттестованное) значение СО;

x_i — результат измерений значения аттестуемой характеристики стандартного образца;

y_i — оценка i-й влияющей величины;

u — стандартная неопределенность;

u_C — суммарная стандартная неопределенность;

k — коэффициент охвата;

P — уровень доверия;

$t_p(v)$ — квантиль распределения Стьюдента для уровня доверия P и числа степеней свободы v;

p — число лабораторий, участвующих в межлабораторном эксперименте;

v — число степеней свободы;

$U_{доп}$ — допускаемое значение расширенной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца;

U_P — расширенная неопределенность для уровня доверия P;

$U_C(\hat{A})$ — суммарная стандартная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО;

$U_P(\hat{A})$ — расширенная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО для уровня доверия P;

u_{char} — стандартная неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО;

u_h — стандартная неопределенность от неоднородности СО;

u_{stab} — стандартная неопределенность от нестабильности (общее обозначение);

u_{lts} — стандартная неопределенность от долговременной нестабильности;

u_{sts} — стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности;

$u_{lts\text{-}ao}$ — стандартная неопределенность от долговременной нестабильности СО после вскрытия упаковки.

[1] К заданным условиям относятся условия транспортирования и хранения. В ГОСТ ISO Guide 35 вместо термина «свойство» представлен термин «параметр».

4 Источники неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца

Основными источникам неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО являются:

- неоднородность материала СО (далее — неоднородность);
- нестабильность значений аттестуемой характеристики СО (далее — нестабильность);
- способ определения сертифицированного (аттестованного) значения СО.

В общем случае суммарную стандартную неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО определяют по уравнению

$$u_C(\hat{A}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2}. \quad (4.1)$$

Примечания

1 Установление сертифицированного (аттестованного) значения СО и оценивание неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО следует проводить для каждой партии (экземпляра) СО, выпускаемого из производства, согласно программе и методике определения метрологических характеристик СО.

2 В зависимости от типа материала СО и условий хранения экземпляров СО некоторые составляющие суммарной стандартной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО могут быть равны нулю, либо их вклад в неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО может быть незначимым. Сведения об этом должны быть получены при разработке СО и описаны в отчете о разработке СО с указанием соответствующих значений результатов измерений, результатов расчета составляющих неопределенности, выводов о незначимости вклада в суммарную стандартную неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО некоторых составляющих неопределенности.

3 В случае, если предполагается хранение СО после вскрытия упаковки, то при расчете $u_C(\hat{A})$ необходимо учесть составляющую $u_{lts\text{-}ao}$ — стандартная неопределенность от долговременной нестабильности СО после вскрытия упаковки. В этом случае суммарную стандартную неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО определяют по уравнению

$$u_C(\hat{A}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts\text{-}ao}^2}. \quad (4.2)$$

5 Оценивание неопределенности от нестабильности

5.1 Способы оценивания неопределенности от нестабильности

Стабильность СО в условиях хранения и в условиях транспортирования характеризуется соответственно стандартной неопределенностью от долговременной нестабильности u_{lts}, стандартной неопределенностью от кратковременной нестабильности u_{sts} и, если применимо, стандартной неопределенностью от долговременной нестабильности СО после вскрытия упаковки $u_{lts\text{-}ao}$.

Исследование долговременной стабильности проводят в целях:

- выбора условий хранения СО;
- выбора условий хранения СО после вскрытия упаковки СО (если применимо);
- выбора материала упаковки СО;
- установления срока годности СО;
- установления срока хранения СО после вскрытия упаковки (если применимо);
- оценивания стандартной неопределенности от долговременной нестабильности СО u_{lts};
- оценивания стандартной неопределенности от долговременной нестабильности СО $u_{lts\text{-}ao}$ в условиях хранения СО после вскрытия упаковки (если применимо).

Исследование кратковременной стабильности СО проводят в целях:

- выбора условий транспортирования СО;
- выбора материала упаковки СО, оптимальной для транспортирования СО;
- оценивания стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности u_{sts}.

Исследование кратковременной и долговременной стабильности СО возможно двумя способами:

- классическое исследование стабильности (измерения проводят в условиях промежуточной прецизионности);
- изохронное исследование стабильности (измерения проводят в условиях повторяемости).

Примечание — В случае проведения исследований, предусматривающих в дальнейшем выбор оптимальных условий хранения СО, транспортирования СО, выбор оптимального материала упаковки СО, необходимо планировать отдельные эксперименты для каждого конкретного случая. Критерием выбора оптимальных условий хранения, транспортирования СО, материала упаковки СО могут служить соответствующие полученные оценки стандартной неопределенности u_{lts}, u_{sts} и, если применимо, $u_{lts\text{-}ao}$.

Основные принципы применения классического и изохронного способов исследования кратковременной и долговременной стабильности приведены в ГОСТ ISO Guide 35 (разделы 5.9 и 8).

В разделе 5.2 и 5.3 настоящего документа приведены некоторые требования к проведению измерений при исследовании стабильности (кратковременной и долговременной) и алгоритмы расчета стандартной неопределенности от нестабильности в общем виде, которые могут быть применены для оценивания стандартной неопределенности от долговременной нестабильности u_{lts}, стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности u_{sts}, стандартной неопределенности от долговременной нестабильности СО после вскрытия упаковки $u_{lts\text{-}ao}$.

5.2 Классическое исследование стабильности

5.2.1 Измерения при исследовании стабильности (кратковременной и долговременной) проводят в условиях промежуточной прецизионности. Факторами, влияющими на расхождения результатов измерений являются:

а) время;

б) градуировка средств измерений;

в) условия окружающей среды;

г) нестабильность измерительной системы;

д) изменение значения аттестуемой характеристики;

е) повторяемость.

Факторы а) — д) варьируют в процессе исследования стабильности. Рассеяние результатов измерений при воздействии факторов характеризуют стандартным отклонением прецизионности (при различиях по фактору «время») $\sigma_{I(T)}$.

5.2.2 Для оценивания неопределенности от нестабильности СО используют методики измерений, аттестованные в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010[1]. Рекомендуется использовать методики измерений с оцененным значением стандартного отклонения промежуточной прецизионности (при различиях по фактору «время») $\sigma_{I(T)}$.

Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $\sigma_{I(T)}$ должно удовлетворять условию

$$\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{\text{доп}}} \le 2, \qquad (5.1)$$

где $U_{\text{доп}}$ — допускаемое значение расширенной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО в соответствии с техническим заданием на разработку СО.

5.2.3 Продолжительность исследования долговременной стабильности τ должна быть более половины предполагаемого срока годности экземпляра СО. Продолжительность исследования долговременной стабильности СО после вскрытия упаковки τ, если применимо, должна быть равна предполагаемому сроку хранения экземпляра СО после вскрытия упаковки. Продолжительность исследования кратковременной стабильности τ должна быть равна предполагаемому времени транспортирования экземпляра СО в предполагаемых условиях транспортирования.

[1] В Российской Федерации применяется ГОСТ Р 8.563—2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

Примечания

1 Рекомендуемая продолжительность исследования кратковременной стабильности приведена в разделе 5.9 ГОСТ ISO Guide 35.

2 Предполагаемые условия транспортирования СО, как правило, должны быть представлены в техническом задании на разработку СО. В случае, если предполагаемые условия транспортирования СО разные, то исследование кратковременной стабильности следует провести для каждого случая отдельно с последующим расчетом стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности.

3 Продолжительность исследования стабильности СО при ускоренном старении сокращается. Ее определяют по предполагаемому сроку годности экземпляра СО и известной или оцененной зависимости изменений аттестуемой характеристики от факторов нестабильности.

5.2.4 Для оценивания неопределенности от нестабильности за период исследования стабильности СО τ получают n результатов измерений значений аттестуемой характеристики x_i (i = 1, 2, ..., n).

5.2.5 Число измерений n определяют по таблице 5.1 с учетом предварительно вычисленного значения отношения $\frac{\sigma_{l(T)}}{U_{доп}}$.

Таблица 5.1 — Минимальное число измерений при исследовании стабильности СО

$\frac{\sigma_{l(T)}}{U_{доп}}$	Минимальное число измерений	$\frac{\sigma_{l(T)}}{U_{доп}}$	Минимальное число измерений
2	68	1,2	25
1,8	55	1,0	18
1,6	44	0,8	11
1,4	34	0,5	4

Рекомендуется в период исследования стабильности СО τ измерения проводить через равные промежутки времени.

5.2.6 Отклонение результата измерения в x_i в i-й момент времени от первоначального значения x_1 оценивают по формуле

$$d_i = x_i - x_1, \quad (5.2)$$

где x_i — результат измерений значения аттестуемой характеристики СО в i-й момент времени;

x_1 — первый результат измерений, полученный в период исследования стабильности СО.

5.2.7 Общий подход при оценивании неопределенности от нестабильности приведен в ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 8).

5.2.8 Для уменьшения влияния факторов промежуточной прецизионности проводят экспоненциальное сглаживание полученных значений d_i по формуле

$$D_i = \alpha d_i + (1 - \alpha)\, D_{i-1}, \quad (5.3)$$

где D_i — сглаженное значение разности результатов измерений в i-й момент времени (i = 2, ..., n).

Начальным значением D_1 считают $d_1 = 0$.

Значение α выбирают из интервала от 0,1 до 0,3 в зависимости от значения отношения $\frac{\sigma_{l(T)}}{U_{доп}}$ по таблице 5.2.

Таблица 5.2 — Значение коэффициента α для экспоненциального сглаживания

$\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{доп}}$	α
До 0,7	0,3
От 0,7 до 0,9	0,25
От 0,9 до 1,2	0,20
От 1,2 до 1,5	0,15
Св. 1,5	0,10

5.2.9 Результаты контроля стабильности записывают в форме, приведенной в таблице 5.3.

Таблица 5.3 — Результаты исследования стабильности СО

Номер измерения i	d_i	αd_i	$(1-\alpha)\,D_{i-1}$	D_i	R_i
1	*0*	*0*	*0*	*0*	—
2	d_2	αd_2	*0*	D_2	R_2
3	d_3	αd_3	$(1-\alpha)\,D_2$	D_3	
...	...	...	...	...	
n	D_n	$\alpha\, d_n$	$(1-\alpha)\,D_{n-1}$	D_n	R_n

5.2.10 По вычисленным значениям D_i для i = 2, 3, ..., n определяют скользящие размахи R_i по формуле

$$R_i = D_i - D_{i-1} \tag{5.4}$$

и вписывают полученные значения в графу «R_i» таблицы 5.3.

Вычисляют средний скользящий размах $\bar{R}$ по формуле

$$\bar{R} = \frac{1}{n-1}\Sigma_{i=2}^{n} R_i\,. \tag{5.5}$$

5.2.11 Предполагают линейную модель изменения аттестуемой характеристики D в момент времени t

$$D = at, \tag{5.6}$$

где a — скорость изменения значений результатов измерений аттестуемой характеристики, полученных в условиях промежуточной прецизионности.

Оцененное по результатам измерений изменение аттестуемой характеристики в момент времени t_i представляют в виде уравнения

$$D_i = at_i + \varepsilon_i, \tag{5.7}$$

где ε_i — отклонение i-го результата измерений в условиях промежуточной прецизионности.

5.2.12 Определяют коэффициент a в уравнении (5.7) по полученным значениям методом наименьших квадратов по формуле

$$a = \frac{\Sigma_{n=1}^{n} D_i t_i}{\Sigma_{i=1}^{n} t_i^2}. \quad (5.8)$$

5.2.13 Определяют стандартное отклонение S_a коэффициента a по формуле

$$S_a = \frac{S_D}{\sqrt{\Sigma_{i=1}^{n} t_i^2}}, \quad (5.9)$$

где S_D — стандартное отклонение разностей результатов измерений, вычисленное по среднему скользящему размаху $\bar{R}$ по формуле

$$S_D = 0{,}89\,\bar{R}. \quad (5.10)$$

5.2.14 Стандартную неопределенность от нестабильности u_{stab} в момент времени t оценивают по формуле

$$u_{stab} = S_a\, t. \quad (5.11)$$

Число степеней свободы для u_{stab} оценивают по формуле

$$v_{stab} = n - 1. \quad (5.12)$$

5.2.15 Проверяют гипотезу об отсутствии тренда

$$H_0 : a = 0. \quad (5.13)$$

Для проверки гипотезы H_0 вычисляют отношение $\hat{t}$ по формуле

$$\hat{t} = \frac{|a|}{S_a}. \quad (5.14)$$

Сравнивают полученное значение с квантилем распределения Стьюдента $t_{0,95,(n-1)}$, указанным в приложении Б, таблице Б.2. При выполнении неравенства

$$\hat{t} \le t_{0,95,(n-1)} \quad (5.15)$$

гипотезу об отсутствии тренда принимают. Статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено. Но вклад неопределенности от нестабильности в суммарную неопределенность в этом случае следует оценивать с учетом назначенного срока годности экземпляра СО по формуле (5.11).

5.3 Изохронное исследование стабильности

5.3.1 При изохронном исследовании стабильности применяют «метод ускоренного старения». Суть этого метода заключается в том, что усиливают воздействие факторов, вызывающих тренд аттестованной характеристики за период времени намного меньше срока годности СО. Для обоснования метода ускоренного старения обычно применяют правило Вант-Гоффа для медленных реакций: скорость реакции при нагреве на 10 °С увеличивается в 2—4 раза.

5.3.2 Материал СО, отобранный для исследования стабильности, разделяют на две части. Одну из этих частей хранят в предполагаемых условиях хранения СО, другую — при повышенной температу-

ре. При фиксированных значениях температуры хранения продолжительность исследования стабильности τ оценивают по формуле

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t_1 - t_0}{10}}}, \tag{5.16}$$

где T — предполагаемый срок годности экземпляра СО;

t_0, t_1 — температура хранения материала СО и температура хранения СО при ускоренном старении.

5.3.3 В течение периода времени τ получают n пар результатов измерений $\{x_{0i}, x_{1i}\}$ в условиях повторяемости. Рекомендуется проводить измерения в период исследования стабильности СО τ через равные промежутки времени.

Вычисляют отклонение результатов измерений d_i в i момент времени

$$d_i = x_{1i} - x_{0i}\,. \tag{5.17}$$

5.3.4 После проведения всех измерений оценивают стандартное отклонение повторяемости S_r по формуле

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{d_i^2}{2}}. \tag{5.18}$$

5.3.5 Предполагают (аналогично классическому методу исследования стабильности по 5.2.11), что разность результатов d_i по момент времени t_i можно представить в виде линейной зависимости

$$d_i = at_i + \varepsilon_i\,. \tag{5.19}$$

5.3.6 Определяют коэффициент a в уравнении (5.19) по полученным значениям d_i методом наименьших квадратов по формуле

$$a = \frac{\sum_{n=1}^{n} d_i t_i}{\sum_{i=1}^{N} t_i^2}\,. \tag{5.20}$$

5.3.7 Определяют стандартное отклонение S_a коэффициента a по формуле

$$S_a = \frac{S_r}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} t_i^2}}. \tag{5.21}$$

5.3.8 Стандартную неопределенность от нестабильности u_{stab} в момент времени t и число степеней свободы v_{stab} оценивают по формулам (5.11) и (5.12).

5.3.9 Гипотезу об отсутствии тренда H_0 проверяют в соответствии с требованиями 5.2.15.

6 Оценивание неопределенности от неоднородности материала стандартного образца

6.1 Общие требования

Общий подход по оцениванию неопределенности от неоднородности приведен в ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 7). Общие требования к оцениванию однородности материала СО приведены в ГОСТ 8.531.

6.2 Оценивание неопределенности от неоднородности для дисперсных материалов

6.2.1 Для оценивания однородности материала СО от всей массы материала СО случайным образом отбирают N проб. Отбор проб проводят после приготовления материала СО. Масса каждой пробы должна быть достаточной для проведения измерений в соответствии с применяемой методикой измерений.

Для определения числа отбираемых проб рассчитывают отношение Q по формуле

$$Q = \frac{U_{доп}}{S_{МВИ}}, \qquad (6.1)$$

где $U_{доп}$ — допускаемое значение расширенной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца;

$S_{МВИ}$ — стандартное отклонение повторяемости или промежуточной прецизионности методики измерений по [5].

6.2.2 Число отбираемых проб N при фиксированном числе многократных измерений J находят по таблице 6.1 для значения Q, определенного в соответствии с требованиями 6.1.

Таблица 6.1 — Число отбираемых проб для оценивания однородности дисперсных материалов

Значение Q	Число многократных измерений J						
	2	3	4	5	6	7	8
До 1,5	90	40	25	18	15	12	11
Св 1,5 до 2,1	52	27	19	15	13	—	—
Св 2,1 до 3,0	31	18	13	12	—	—	—
Св 3,0 до 4,2	19	12	11	—	—	—	—
Св 4,2	12	—	—	—	—	—	—

6.2.3 В каждой из N проб J раз измеряют значение аттестуемой характеристики. Измерения выполняют либо в одной пробе неразрушающим методом, либо в растворе пробы, обеспечивающем ее однородность.

6.2.4 Результаты измерений при оценивании характеристики однородности обрабатывают в следующем порядке.

Вычисляют средние арифметические значения $\overline{X}$ всех NJ результатов измерений

$$\overline{X} = \frac{\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{J} X_{nj}}{NJ}, \qquad (6.2)$$

где X_{nj} — j результат измерения в n-й пробе

и N средних результатов измерений $\overline{X}$ для каждой пробы

$$\overline{X_n} = \frac{\sum_{j=1}^{J} X_{nj}}{J}. \qquad (6.3)$$

Вычисляют сумму квадратов отклонений SS_e результатов измерений от средних значений каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{J}(X_{nj} - \overline{X_n})^2 \qquad (6.4)$$

и сумму квадратов отклонений SS_H средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического значения всех результатов измерений

$$SS_H = J \Sigma_{n=1}^{N} (\overline{X_n} - \overline{X})^2. \quad (6.5)$$

Вычисляют средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS_e} = \frac{SS_e}{[N(j-1)]} \quad (6.6)$$

и между пробами

$$\overline{SS_H} = \frac{SS_H}{N-1}. \quad (6.7)$$

Стандартную неопределенность от неоднородности оценивают по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{(\overline{SS_H} - \overline{SS_e})}{J}}. \quad (6.8)$$

Число степеней свободы стандартной неопределенности u_h, обозначаемое v_h, равно $N-1$.

6.2.5 В случае, когда невозможно провести исследование однородности материала СО, используя метод измерений с достаточной повторяемостью, используют альтернативный подход, описанный в ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 7.9).

6.3 Оценивание неопределенности от неоднородности для монолитных материалов

6.3.1 Оценивание неопределенности от неоднородности проводят после отработки технологии получения материала СО, исключающей регулярные изменения содержаний аттестуемого элемента, порядка приготовления материала СО и разделения его на экземпляры.

6.3.2 Из общего числа экземпляров СО отбирают случайным образом K экземпляров СО ($K \geq 25$).

6.3.3 Готовят на каждом отобранном экземпляре СО анализируемые поверхности в соответствии с методикой измерений, используемой для оценивания однородности.

6.3.4 На каждой анализируемой поверхности выполняют два измерения со случайным выбором места при оценивании однородности локальным методом (оптико-эмиссионная спектроскопия), или два измерения без изменения положения СО — при оценивании однородности интегральным методом (рентгенофлуоресцентная спектроскопия, энергодисперсионный анализ).

6.3.5 После проведения измерений разрезают каждый экземпляр СО по плоскости, параллельной аналитической поверхности. Положение плоскости разреза на каждом экземпляре СО определяют случайным образом на всей длине (высоте). Подготавливают на срезах анализируемые поверхности и проводят измерения в соответствии с требованиями 6.3.4.

6.3.6 По результатам измерений для каждого аттестуемого элемента вычисляют следующие суммы:

- сумму всех результатов S_1

$$S_1 = \Sigma_{i=1}^{K} \Sigma_{j=1}^{2} \Sigma_{n=1}^{2} x_{ijn}, \quad (6.9)$$

- сумму квадратов средних значений результатов измерений, полученных при анализе аналитических поверхностей S_2

$$S_2 = \frac{1}{2} \Sigma_{i=1}^{K} \Sigma_{j=1}^{2} (\Sigma_{n=1}^{2} x_{ijn})^2, \quad (6.10)$$

- сумму квадратов средних значений результатов измерений, полученных при анализе экземпляров СО S_3

$$S_3 = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{K}\left(\sum_{j=1}^{2}\sum_{n=1}^{2}x_{ijn}\right)^2, \quad (6.11)$$

- сумму квадратов всех результатов S_4

$$S_4 = \sum_{i=1}^{K}\sum_{j=1}^{2}\sum_{n=1}^{2}x_{ijn}^2, \quad (6.12)$$

где i — номер экземпляра СО (i = 1, 2,..., K);

j — номер анализируемой поверхности (j = 1, 2);

n — номер измерения (n = 1, 2);

x_{ijn} — результат n-го измерения на j-й поверхности i-го СО.

По суммам, вычисленным по формулам (6.9)—(6.12), вычисляют следующие суммы квадратов отклонений:

- средних значений результатов измерений, полученных при анализе экземпляров СО, от среднего значения всех результатов измерений *SSBL*

$$SSBL = S_3 - \frac{S_1^2}{4K}, \quad (6.13)$$

- средних значений результатов измерений, полученных при анализе аналитических поверхностей, от средних значений результатов измерений, полученных при анализе экземпляров СО *SSBB*

$$SSBB = S_2 - S_3, \quad (6.14)$$

- результатов измерений от средних значений результатов измерений, полученных при анализе аналитических поверхностей *SSW*

$$SSW = S_4 - S_2, \quad (6.15)$$

- результатов измерений от среднего всех результатов *SST*

$$SST = S_4 - \frac{S_1^2}{4K}. \quad (6.16)$$

Для контроля правильности вычислений проверяют соотношение между суммами квадратов. Если вычисления проведены правильно, то должно быть выполнено равенство

$$SSBL + SSBB + SSW = SST. \quad (6.17)$$

В том случае, если суммы квадратов удовлетворяют уравнению (6.17), вычисляют средние квадраты по соответствующим суммам квадратов отклонений, вычисленных по формулам (6.18)—(6.20):

$$MSBL = \frac{SSBL}{K-1}, \quad (6.18)$$

$$MSBB = \frac{SSBB}{K}, \quad (6.19)$$

$$MSW = \frac{SSW}{2}, \tag{6.20}$$

и стандартное отклонение повторяемости результатов

$$S_M = \frac{1}{3}\sqrt{MSW}. \tag{6.21}$$

Значение S_M характеризует неопределенность интергального (рентгенофлуоресцентного) метода анализа в условиях повторяемости. При оценивании однородности локальным (оптико-эмиссионным) методом S_M характеризует суммарную неопределенность повторяемости метода и различие содержания аттестуемого элемента в аналитических объемах.

6.3.7 По средним квадратам, вычисленным по формулам (6.18)—(6.20) оценивают дисперсию внутриэкземплярной неоднородности $SS_{МИК}$ и дисперсию межэкземплярной неоднородности $SS_{МАК}$ по формулам

$$\overline{SS}_{МИК} = \frac{MSBB - MSW}{2}, \tag{6.22}$$

$$\overline{SS}_{МАК} = \frac{MSBL - MSBB}{4}. \tag{6.23}$$

6.3.8 Оценки стандартных отклонений $S_{МАК}$, характеризующего межэкземплярную неоднородность, и $S_{МИК}$, характеризующего внутриэкземплярную неоднородность, проводят в зависимости от соотношений между средними квадратами *MSW, MSBB* и *MSBL* по формулам, приведенным в таблице 6.2. В таблице 6.2 буквой *n* обозначено число измерений для воспроизведения сертифицированного (аттестованного) значения СО локальным (оптико-эмиссионным) методом.

Таблица 6.2 — Оценка стандартных отклонений $S_{МАК}$ и $S_{МИК}$ при различных соотношениях между средними квадратами *MSW, MSBB, MSBL*

Соотношение между средними квадратами	Метод измерения			
	Интегральный (рентгенофлуоресцентный)		Локальный (оптико-эмиссионный)	
	$S_{мак}$	$S_{мик}$	$S_{мак}$	$S_{мик}$
MSW > *MSBB* > *MSBL*	0	$S_М$	0	$\frac{S_М}{\sqrt{n}}$
MSW > *MSBB*, *MSBB* < *MSBL*	$\sqrt{\overline{SS}_{МАК}}$	$S_М$	$\sqrt{\overline{SS}_{МАК}}$	$\frac{S_М}{\sqrt{n}}$
MSW < *MSBB*, *MSBB* > *MSBL*	0	$\sqrt{\overline{SS}_{МИК}}$	0	$\sqrt{\overline{SS}_{МИК} + \frac{S_М^2}{n}}$
MSW < *MSBB* < *MSBL*	$\sqrt{\overline{SS}_{МАК}}$	$\sqrt{\overline{SS}_{МИК}}$	$\sqrt{\overline{SS}_{МАК}}$	$\sqrt{\overline{SS}_{МИК} + \frac{S_М^2}{n}}$

6.3.9 Вычисление стандартной неопределенности от неоднородности проводят по формуле

$$u_h = \sqrt{S^2_{МАК} + S^2_{МИК}}. \tag{6.24}$$

Число степеней свободы v_h стандартной неопределенности u_h в зависимости от соотношений между средними квадратами *MSW, MSBB* и *MSBL* определяют по таблице 6.3.

Таблица 6.3 — Число степеней свободы при различных соотношениях между средними квадратами *MSW, MSBB, MSBL*

Соотношение между средними квадратами	Число степеней свободы v_h
MSW > *MSBB* > *MSBL*	2*K*
MSW > *MSBB*, *MSBB* < *MSBL*	*K* – 1
MSW < *MSBB*, *MSBB* > *MSBL*	*K*
MSW < *MSBB* < *MSBL*	*K*

7 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца

7.1 Способы определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца

Общий подход оценивания неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца приведн в ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 9).

Алгоритм оценивания неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО зависит от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО. Существуют следующие способы определения сертифицированного (аттестованного) значения СО по ГОСТ 8.315:

- по результатам, полученным в нескольких лабораториях одним или несколькими методами;
- по результатам, полученным в одной лаборатории несколькими методами:
  - с использованием эталонов;
  - с использованием методики измерений, аттестованной в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010;
  - по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления.

7.2 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца при межлабораторном эксперименте

Общий подход оценивания неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца приведен в ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 9).

7.2.1 Виды методик измерений

Методики измерений, применяемые для измерений сертифицируемой (аттестуемой) характеристики СО, разделяют на рациональные и эмпирические в соответствии с руководством [2].

Измерение значений сертифицируемой (аттестуемой) характеристики СО при проведении межлабораторного эксперимента обычно проводят с использованием нескольких рациональных методик измерений, либо с использованием одной и той же эмпирической методики измерений во всех лабораториях. Для оценивания неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца, предусматривающего применение эмпирических или рациональных методик измерений, используют разные алгоритмы.

7.2.2 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения при применении эмпирических методик измерений

7.2.2.1 Применяемая методика измерений должна иметь характеристики прецизионности (стандартное отклонение повторяемости σ_r и стандартное отклонение воспроизводимости σ_R), установленные по [6].

Примечание — При отсутствии характеристик прецизионности их оценки для использования в последующем могут быть получены по результатам межлабораторного эксперимента по алгоритму, изложенному в [6].

7.2.2.2 Межлабораторный эксперимент проводят с привлечением лабораторий, имеющих опыт использования применяемой методики измерений.

Оптимальное число лабораторий *p* для получения достоверной оценки неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения должно быть от 10.

Примечание — ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 9.4.2.3.1) допускает привлекать для проведения межлабораторного эксперимента от 6 до 8 лабораторий. Обоснованные подходы к количеству лабораторий-участников межлабораторного эксперимента описаны ГОСТ ISO Guide 35 (раздел 9.4.2.3.1).

7.2.2.3 Каждая *i*-я лаборатория выполняет по методике измерений в условиях повторяемости *n* измерений (рекомендуемое число измерений $n \le 4$). Протокол с результатами всех измерений (x_{i1}, ..., x_{in}) в условиях повторяемости лаборатория направляет изготовителю СО.

7.2.2.4 Изготовитель СО оценивает приемлемость результатов по [7].

Вычисляют для каждой *i*-й лаборатории диапазон значений результатов Θ_i по формуле

$$\Theta_i = x_{i,\max} - x_{i,\min}, \tag{7.1}$$

где $x_{i,\max}$ и $x_{i,\min}$ — наибольший и наименьший результаты в *i*-й лаборатории.

Сравнивают диапазон Θ_i с критическим диапазоном $CR_{0,95}(n)$

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\,\sigma_r, \tag{7.2}$$

где $f(2) = 2{,}8$; $f(3) = 3{,}3$; $f(4) = 3{,}6$.

При выполнении неравенства

$$\Theta_i \le CR_{0,95}(n) \tag{7.3}$$

результаты *i*-й лаборатории принимают для дальнейшей обработки. В противном случае результаты *i*-й лаборатории исключают и предлагают данной лаборатории провести все измерения повторно.

7.2.2.5 Все результаты, оставленные после отбраковки по 7.2.2.4, обрабатывают следующим образом. Вычисляют:

- по результатам каждой *i*-й лаборатории среднее значение $\overline{x_i}$

$$\overline{x_i} = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} x_{ij}; \tag{7.4}$$

- общее среднее значение по всем результатам $\overline{\overline{x}}$

$$\overline{\overline{x}} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} \overline{x_i}; \tag{7.5}$$

- стандартное отклонение повторяемости в *i*-й лаборатории S_i

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{j=1}^{n} (x_{ij} - \overline{x_i})^2}; \tag{7.6}$$

- стандартное отклонение повторяемости S_r

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} S_i^2}; \tag{7.7}$$

- межлабораторную дисперсию

$$S_L^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p} (\overline{x_i} - \overline{\overline{x}})^2 - \frac{S_r^2}{n}. \tag{7.8}$$

В случае, если по уравнению (7.8) получено отрицательное значение S_L^2, то принимают $S_L^2 = 0$.

7.2.2.6 По стандартным отклонениям воспроизводимости σ_R и повторяемости σ_r, приписанным данной методике измерений, определяют межлабораторную дисперсию

$$\sigma_L^2 = \sigma_R^2 - \sigma_r^2. \quad (7.9)$$

7.2.2.7 Сравнивают оценку межлабораторной дисперсии S_L^2 с дисперсией σ_L^2, приписанной методике, по критерию хи-квадрат, описываемому неравенством

$$\frac{n S_L^2 + S_r^2}{n \sigma_L^2 + \sigma_r^2} \le \frac{\chi^2_{0,95}(v)}{v}, \quad (7.10)$$

где $\chi^2_{0,95}(v)$ — квантиль распределения с $v = p - 1$ степенями свободы, значения которого приведены в таблице Б.1 приложения Б.

Если неравенство (7.10) выполнено, то оценка межлабораторной дисперсии S_L^2 является приемлемой. Результаты измерений всех лабораторий в этом случае можно использовать для оценивания сертифицированного (аттестованного) значения СО и стандартной неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО в соответствии с требованиями 7.2.2.8.

Если неравенство (7.10) не выполнено, то оценка межлабораторной дисперсии S_L^2 является неприемлемой вследствие плохой воспроизводимости методики измерений в одной или нескольких лабораториях. Оценивание сертифицированного (аттестованного) значения СО и стандартной неопределенности u_{char} в этом случае проводят в соответствии с требованиями 7.2.2.9.

7.2.2.8 Сертифицированное (аттестованное) значение СО оценивают как среднее арифметическое значение всех результатов, вычисленных по формуле (7.5)

$$\hat{A} = \bar{\bar{x}}. \quad (7.11)$$

Стандартную неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО u_{char} вычисляют по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\frac{S_L^2}{p} + \frac{S_r^2}{p^2 n}}. \quad (7.12)$$

7.2.2.9 При невыполнении условия (7.10) аттестованное значение СО вычисляют как среднее взвешенное средних результатов измерений, полученных в лабораториях, по формуле

$$\hat{A} = \frac{1}{W} \sum_{i=1}^{p} w_i x_i. \quad (7.13)$$

где W — сумма весовых коэффициентов w_i.

Весовые коэффициенты вычисляют следующим образом:

- располагают средние результаты $\bar{x}_i$ измерений, полученные во всех лабораториях, в ряд по возрастанию

$$x_{(1)} \le x_{(2)} \le ... \le x_{(i)} \le ... \le x_{(p)}, \quad (7.14)$$

где i — номер результата в ряду по возрастанию;

p — число лабораторий, участвующих в межлабораторном эксперименте;

- вычисляют медиану результатов $\tilde{\bar{x}}$ по формуле

$$\tilde{\bar{x}} = \text{med}\{\bar{x}_i\} = \begin{cases} \bar{x}_{((p+1)/2)} \text{ — для нечетных } p, \\ (\bar{x}_{(p/2)} + \bar{x}_{((p/2)+1)})/2 \text{ — для четных } p; \end{cases} \quad (7.15)$$

- вычисляют абсолютные отклонения результатов измерений $d0_i$ от медианы $\tilde{x}$ по формуле

$$d0_i = |x_{(i)} - \tilde{x}|; \quad (7.16)$$

- вычисляют медиану абсолютных ненулевых отклонений по формуле

$$MAD0 = \text{med}\ \{d0_i\}, \quad (7.17)$$

где med $\{d0_i\}$ вычисляют в зависимости от числа ненулевых значений $d0_i$ по формуле (7.15),

- для каждого результата $\overline{x_i}$ вычисляют нормированное отклонение U_i от медианы по формуле

$$U_i = \frac{d0_i}{5{,}2MAD0}, \quad (7.18)$$

где величины $d0_i$ и $MAD0$ вычислены по формулам (7.16) и (7.17);

- весовые коэффициенты w_i в зависимости от значений U_i вычисляют по формуле

$$w_i = \begin{cases} (1-U_i^2)^2 & \text{— для } U_i < 1, \\ 0 & \text{— для } U_i \geq 1. \end{cases} \quad (7.19)$$

Для оценивания стандартной неопределенности u_{char} вычисляют абсолютные отклонения результатов измерений от среднего взвешенного значения $d2_i$

$$d2_i = |\overline{x_i} - \hat{A}| \quad (7.20)$$

и медиану абсолютных ненулевых отклонений $MAD2$ по формуле

$$MAD2 = \text{med}\ \{d2_i\}, \quad (7.21)$$

где med $\{d2_i\}$ вычисляет в зависимости от числа ненулевых значений $d2_i$ по формуле (7.15).

Стандартную неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО u_{char} вычисляют по формуле

$$u_{char} = 1{,}48\ MAD2. \quad (7.22)$$

Число степеней свободы v_{char} равно целому значению суммы весовых коэффициентов W.

7.2.3 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО при применении рациональных методик измерений

7.2.3.1 В межлабораторной аттестации принимают участие p лабораторий, которые применяют q методик измерений ($q \geq 2$), основанных на разных физических или химических принципах. Если лаборатория применяет при межлабораторном эксперименте несколько методик измерений, то результаты измерений этой лаборатории по каждой методике измерений представляют как результаты измерений отдельной лаборатории.

Предполагают, что каждая j-я методика измерений имеет оцененные в соответствии с [6] характеристики прецизионности (стандартное отклонение повторяемости σ_{rj}, стандартное отклонение воспроизводимости σ_{Rj} и стандартное отклонение систематического смещения метода σ_C).

7.2.3.2 Разработчик СО оценивает приемлемость результатов в условиях повторяемости по процедуре, аналогичной приведенной в 7.2.2.3.

7.2.3.3 Для каждой j-й методики измерений вычисляют:

- среднее значение в i-й лаборатории по j-й методике измерений по формуле

$$\overline{x}_{ji} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} x_{jik}, \tag{7.23}$$

где x_{jik} — k-й результат, полученный в i-й лаборатории по j-й методике измерений;

- общее среднее значение $\overline{\overline{x}}_j$ всех результатов измерений, полученных по j-й методике измерений, по формуле

$$\overline{\overline{x}}_j = \frac{1}{p_j}\sum_{i=1}^{p_j} \overline{x_{ji}}, \tag{7.24}$$

где p_j — число лабораторий, представивших результаты по j-й методике измерений;

- стандартное отклонение повторяемости результатов измерений, полученных в i-й лаборатории по j-й методике измерений S_{ji}, по формуле

$$S_{ji} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}(x_{jik} - \overline{x_{ji}})^2}; \tag{7.25}$$

- оценку стандартного отклонения повторяемости результатов измерений, полученных по j-й методике измерений S_{rj}, по формуле

$$S_{rj} = \sqrt{\frac{1}{p_j}\sum_{i=1}^{p_j} S_{ji}^2}, \tag{7.26}$$

- оценку межлабораторной дисперсии S_{Lj}^2 результатов измерений, полученных по j-й методике измерений, по формуле

$$S_{Lj}^2 = \frac{1}{p_j - 1}\sum_{i=1}^{p_j}(\overline{x_{ji}} - \overline{\overline{x}}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{n}. \tag{7.27}$$

В случае, если по уравнению (7.27) получено отрицательное значение S_{Lj}^2, то принимают S_{Lj}^2 равным 0.

7.2.3.4 По характеристикам прецизионности, приписанным j-й методике измерений, вычисляют межлабораторную дисперсию

$$\sigma_{Lj}^2 = \sigma_{Rj}^2 - \sigma_{rj}^2. \tag{7.28}$$

7.2.3.5 Сравнивают оценку межлабораторной дисперсии S_{Lj}^2 с дисперсией σ_L^2, приписанной методике измерений, по критерию хи-квадрат, описываемому неравенством

$$\frac{nS_{Lj}^2 + S_{rj}^2}{n\sigma_{Lj}^2 + \sigma_{rj}^2} \le \frac{\chi_{0,95}^2(v)}{v}, \tag{7.29}$$

в котором $\chi_{0,95}^2(p-1)$ — квантиль χ^2 распределения с $v = p_j - 1$ степенями свободы, значения которого приведены в таблице Б.1 приложения Б.

7.2.3.6 При выполнении неравенства (7.29) оценка межлабораторной дисперсии S_{Lj}^2 является приемлемой. Результаты всех лабораторий в этом случае используют для оценивания сертифицированного (аттестованного) значения СО и стандартной неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения.

Для j-й методики измерений стандартную неопределенность среднего значения $u(\overline{\overline{x}}_j)$ вычисляют по формуле

$$u(\overline{\overline{x}}_j) = \sqrt{\frac{s_{Lj}^2}{p_j} + \frac{s_{rj}^2}{p_j^2 n} + \sigma_c^2}. \quad (7.30)$$

Число степеней свободы стандартной неопределенности $u(\overline{\overline{x}}_j)$ равно $v_j = p_j - 1$.

Если неравенство (7.29) не выполнено, то оценка межлабораторной дисперсии s_{Lj}^2 является неприемлемой вследствие недостаточной воспроизводимости результатов измерений, полученных по j-й методике измерений в одной или нескольких лабораториях. В этом случае возможны следующие варианты:

а) использовать критерий для выявления статистических выбросов (например, критерий Граббса в соответствии с [6]) и повторить процедуру проверки приемлемости результатов по 7.2.2.4;

б) забраковать все результаты при их небольшом числе.

7.2.3.7 После проверки приемлемости результатов проводят процедуру согласованности средних значений результатов измерений, полученных по применяемым методикам измерений в межлабораторном эксперименте, следующим образом:

- располагают все средние значения результатов измерений, полученных по методикам измерений, в ряд по возрастанию

$$\overline{\overline{x}}_1 \le \overline{\overline{x}}_2 \le \ldots \le \overline{\overline{x}}_q, \quad (7.31)$$

- вычисляют отношение

$$\hat{t} = \frac{\overline{\overline{x}}_q - \overline{\overline{x}}_1}{\sqrt{u^2(\overline{\overline{x}}_{(q)}) + u^2(\overline{\overline{x}}_{(1)})}}, \quad (7.32)$$

- сравнивают полученное значение $\hat{t}$ с квантилем распределения Стьюдента со степенями свободы v

$$\hat{t} \le t_{0,95}(v), \quad (7.33)$$

где v оценивают по формуле

$$v = \frac{[u^2(\overline{\overline{x}}_q) + u^2(\overline{\overline{x}}_1)]^2}{\frac{u^4(\overline{\overline{x}}_q)}{v_q} + \frac{u^4(\overline{\overline{x}}_1)}{v_1}}. \quad (7.34)$$

Значения квантилей распределения Стьюдента приведены в таблице Б.2 приложения Б.

7.2.3.8 При выполнении неравенства (7.33) для оценивания сертифицированного (аттестованного) значения СО принимают результаты, полученные по всем методикам измерений.

При невыполнении неравенства (7.33) проводят проверку совместимости средних значений по 7.2.3.7 после исключения из ряда (7.32) $\overline{\overline{x}}_{(1)}$ или $\overline{\overline{x}}_{(q)}$.

7.2.3.9 В случае принятия положительного решения в соответствии с 7.2.3.7 сертифицированное (аттестованное) значение оценивают следующим образом:

- вычисляют весовой коэффициент для среднего значения результата, полученного по j-й методике измерений, по формуле

$$W_j = \frac{1}{u^2(\overline{\overline{x}}_j)} \quad (7.35)$$

и сумму весовых коэффициентов по формуле

$$W = \Sigma_{j=1}^{q} w_j. \quad (7.36)$$

Сертифицированное (аттестованное) значение СО вычисляют как средневзвешенное значение по формуле

$$\hat{A} = \frac{1}{W} \Sigma_{j=1}^{q} w_j \bar{\bar{x}}_j. \quad (7.37)$$

Стандартную неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО u_{char} вычисляют по формуле

$$u_{char} = \frac{1}{\sqrt{W}}. \quad (7.38)$$

Определяют число степеней свободы v_{char}

$$v_{char} = \frac{W^2}{\Sigma_{j=1}^{q} \frac{w_j^2}{v_j}}. \quad (7.39)$$

7.3 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца по методике измерений в одной лаборатории

7.3.1 Способы определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца в одной лаборатории

В соответствии с перечислением, приведенным в 7.1, применяют три способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО в одной лаборатории:

- с использованием эталона;
- с использованием методики измерений, аттестованной по ГОСТ 8.010[1];
- в соответствии с расчетно-экспериментальной процедурой приготовления.

Примечание — При использовании для определения сертифицированного (аттестованного) значения СО способа «с использованием аттестованной методики измерений» и «расчетно-экспериментальной процедуры приготовления» необходимо дополнительное экспериментальное подтверждение полученных результатов измерений с привлечением аккредитованной(ых) лаборатории(ий). При проведении измерений значения аттестуемой характеристики СО в лаборатории(ях) следует выбирать методики (методы) измерений, для которых в дальнейшем СО будет предназначен.

7.3.2 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца по результатам измерений, полученных с помощью эталона

7.3.2.1 Эталоны, используемые для определения сертифицированного (аттестованного) значения СО, должны иметь действующие сертификаты о калибровке, содержащие значения расширенной неопределенности $U(\Theta)$ с указанием коэффициента охвата k для исключенных систематических эффектов и стандартного отклонения результатов измерений в условиях повторяемости σ_r.

7.3.2.2 При выборе конкретных эталонов для определения сертифицированных (аттестованных) значений СО в общем случае следует руководствоваться отношениями

$$U(\Theta) \le U_{доп};\ \sigma_r \le 1{,}2\ U_{доп}, \quad (7.40)$$

где $U_{доп}$ — допускаемое значение расширенной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО в соответствии с техническим заданием на разработку СО.

[1] В Российской Федерации применяется ГОСТ Р 8.536—2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

7.3.2.3 Измерения при определении сертифицированного (аттестованного) значения СО проводят в соответствии с процедурой, изложенной в документации на эталон или методики измерений, рекомендуемой изготовителем СО и учитывающей правила применения соответствующего эталона.

7.3.2.4 Для СО монолитных или дисперсных материалов предварительно оценивают стандартную неопределенность от неоднородности u_h в соответствии с требованиями раздела 6. При поэкземплярной аттестации СО стандартную неопределенность от неоднородности не оценивают и в дальнейших расчетах принимают u_h равным 0.

7.3.2.5 Общий подход к оцениванию неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения СО при проведении измерений на эталоне подробно описан в [1].

7.3.3 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца по результатам измерений с использованием аттестованной методики измерений

7.3.3.1 Для установления сертифицированного (аттестованного) значения СО должна быть использована специально разработанная и аттестованная методика измерений с установленными метрологическими характеристиками, позволяющая проводить измерения значений аттестуемой характеристики СО с достаточной точностью и метрологической прослеживаемостью. Предварительно, в процессе аттестации методики измерений определяют стандартную неопределенность повторяемости σ_r, стандартную неопределенность систематического смещения результатов измерений σ_J, полученных для данной лаборатории, и стандартную неопределенность промежуточной прецизионности $\sigma_{I()}$ (с указанием в скобках идентификации промежуточной ситуации в соответствии с [5]).

Составляющими систематического смещения могут быть систематическое смещение результатов методики измерений и систематическое смещение результатов измерений, полученных в лаборатории.

Стандартная неопределенность промежуточной прецизионности $\sigma_{I()}$, оцениваемой в соответствии с [5], обусловлена различием между результатами измерений, полученными:

- разными операторами;
- с использованием разного оборудования;
- в разных условиях окружающей среды;
- в разное время проведения измерений.

В зависимости от имеющихся возможностей лаборатории могут проводить измерения по методике измерений с изменением всех выше перечисленных факторов.

7.3.3.2 Измерения для определения сертифицированного (аттестованного) значения СО выполняют несколько операторов при различных уровнях промежуточной прецизионности.

Каждый оператор на одном уровне промежуточной прецизионности выполняет n измерений в условиях повторяемости. Оптимальное число результатов измерений n находится в интервале от двух до четырех.

Результаты измерений, полученные в условиях промежуточной прецизионности, обрабатывают следующим образом. Вычисляют:

- для каждого j-го уровня среднее значение $\bar{x}_j$ в условиях повторяемости по формуле

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n}\Sigma_{i=1}^{n} x_{ji}; \tag{7.41}$$

- оценку стандартного отклонения повторяемости S_{rj} для j-го уровня промежуточной прецизионности по формуле

$$S_{rj} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\Sigma_{i=1}^{n}(x_{ji} - \bar{x}_j)^2}; \tag{7.42}$$

- оценку стандартного отклонения повторяемости S_r для всех уровней промежуточной прецизионности по формуле

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{z}\Sigma_{j=1}^{p} S_{rj}^2}, \tag{7.43}$$

где z — число уровней промежуточной прецизионности;

- среднее значение результатов измерений $\overline{\overline{x}}$ по всем уровням промежуточной прецизионности по формуле

$$\overline{\overline{x}} = \frac{1}{z} \sum_{j=1}^{z} \overline{x}_j; \tag{7.44}$$

- стандартное отклонение промежуточной прецизионности, обусловленное участием различных операторов $S_{I(0)}$, по формуле

$$S_{I(0)} = \sqrt{\frac{1}{z-1} \sum_{j=1}^{z} (\overline{x}_j - \overline{\overline{x}})^2 - \frac{S_r^2}{n}}. \tag{7.45}$$

7.3.3.3 Сравнивают оценку стандартного отклонения повторяемости S_r методики измерений со стандартным отклонением повторяемости σ_r по критерию хи-квадрат, проверяя выполнение неравенства

$$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2} \le \frac{\chi^2_{0,95}(v)}{v}, \tag{7.46}$$

где v — число степеней свободы, $v = z\,(n-1)$;

$\chi^2_{0,95}(v)$ — квантиль χ^2 распределения с v степенями свободы, значения которых приведены в таблице А.1 приложения А.

При выполнении неравенства (7.46) повторяемость результатов для всех уровней промежуточной прецизионности считают приемлемой. Для дальнейшей обработки используют результаты измерений, полученные на всех уровнях. В противном случае выявляют уровни с наибольшими значениями стандартной неопределенности повторяемости и исключают результаты измерений, полученные на этих уровнях. При необходимости проводят дополнительные измерения.

7.3.3.4 Сравнивают оценки стандартного отклонения промежуточной прецизионности $S_{I(0)}$ и стандартного отклонения промежуточной прецизионности $\sigma_{I(0)}$, приписанную методике измерений, по критерию хи-квадрат, описываемому неравенством

$$\frac{S_{I(0)}^2 - (1 - \frac{1}{n})\, S_r^2}{\sigma_{I(0)}^2 - (1 - \frac{1}{n})\, \sigma_r^2} \le \frac{\chi^2_{0,95}(v)}{v}, \tag{7.47}$$

где $\chi^2_{0,95}(z-1)$ — квантиль χ^2 распределения с $v = z - 1$ степенями свободы, значения которых приведены в таблице А.1 приложения А.

7.3.3.5 При выполнении неравенства (7.47) стандартное отклонение $S_{I(0)}$ является приемлемым и результаты измерений на всех уровнях используют для оценивания сертифицированного (аттестованного) значения СО и стандартной неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО.

При невыполнении неравенства (7.47) стандартное отклонение $S_{I(0)}$ является неприемлемым. В этом случае возможны следующие варианты:

а) использовать критерий для выявления статистических выбросов (например, критерий Граббса в соответствии с пунктом 7.3.4 [6]) и повторить процедуру проверки приемлемости результатов в соответствии с 7.2.3.3—7.2.4;

б) забраковать все результаты при их малом числе.

7.3.3.6 При выполнении неравенства (7.47) сертифицированное (аттестованное) значение СО $\hat{A}$ вычисляют как среднее арифметическое по всем результатам измерений $\overline{\overline{x}}$ по формуле (7.51)

$$A = \overline{\overline{x}}. \tag{7.48}$$

Стандартную неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО определяют по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sigma_J^2 + \frac{S_{I(0)}^2}{z} + \frac{S_r^2}{z^2 n}}. \quad (7.49)$$

Для стандартной неопределенности u_{char} число степеней свободы вычисляют по формуле

$$v_{char} = \frac{u_{char}^4}{\frac{\sigma_J^4}{v_j} + \frac{S_{I(0)}^4}{z^2 (z-1)} + \frac{S_r^4}{z^4 n^2 z\,(n-1)}}, \quad (7.50)$$

где v_J — число степеней свободы стандартного отклонения σ_J.

7.3.4 Оценивание неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца по результатам расчетно-экспериментальной процедуры приготовления

7.3.4.1 При определении сертифицированного (аттестованного) значения СО по результатам расчетно-экспериментальной процедуры приготовления используют результаты косвенных измерений. В соответствии с этим способом используют при оценивании сертифицированного (аттестованного) значения СО оценки влияющих величин y_i, а при оценивании стандартной неопределенности от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО — оценки стандартных неопределенностей влияющих величин $u(y_i)$.

7.3.4.2 Аттестуемую характеристику $\tilde{A}$ СО выражают в виде зависимости от влияющих величин y_i, где $i = 1, 2, ..., n$,

$$\tilde{A} = f(y_1, y_2, \ldots, y_n), \quad (7.51)$$

а сертифицированное (аттестованное) значение $\hat{A}$ СО оценивают по оценкам значений влияющих величин y_i, используя зависимость (7.51)

$$\hat{A} = f(y_1, y_2, \ldots, y_n). \quad (7.52)$$

7.3.4.3 Стандартную неопределенность от способа определения сертифицированного (аттестованного) значения СО u_{char} оценивают по стандартным неопределенностям влияющих величин и их коэффициентам корреляции по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^2 u^2(y_i) + 2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{\partial f}{\partial y_i}\frac{\partial f}{\partial y_j} r(y_i, y_j)\, u(y_i)\, u(y_j)}, \quad (7.53)$$

где $r(y_i y_j)$ — коэффициент корреляции влияющих величин y_i и y_j.

В случае статистической независимости влияющих величин u_{char} вычисляют по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^2 u^2(y_i)}. \quad (7.54)$$

Число степеней свободы стандартной неопределенности u_{char} рассчитывают по формуле

$$v_{char} = \frac{u_{char}^4}{\sum_{i=1}^{n}\frac{u^4(y_i)}{v_i}\left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^4}. \quad (7.55)$$

7.3.4.4 Степени свободы влияющих величин вычисляют следующими способами:

- если неопределенность влияющей величины y_i вычислена с помощью статистического анализа серии из n_i измерений, то число степеней свободы равно

$$v_i = n_i - k, \tag{7.56}$$

где k — число параметров, оцененных по данной серии измерений. В частности, если по серии результатов оценено только среднее значение (математическое ожидание), то $k = 1$ и $v_i = n_i - k$;

- если неопределенность влияющей величины y_i оценена иными способами без проведения статистического анализа серии измерений, то число степеней свободы устанавливают по имеющейся информации о неопределенности оценки стандартной неопределенности. В общем случае v_i можно оценить по формуле [1]

$$v_i \approx \frac{1}{2}\left[\frac{\hat{u}(u(y_i))}{u(y_i)}\right]^2; \tag{7.57}$$

- если известно, что влияющая величина с вероятностью равной единице, принимает значения в известном интервале и оценивание стандартной неопределенности получено с учетом известного распределения результатов измерений (например, равномерного, треугольного), то число степеней свободы равно бесконечности (∞). В этом случае вычисление числа степеней свободы стандартной неопределенности u_{char} по формуле (7.55) имеет вид $\frac{\hat{u}^4(y_i)}{v_i} = 0$.

8 Оценивание суммарной стандартной неопределенности и расширенной неопределенности сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца

8.1 Суммарную стандартную неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО $u_C(\hat{A})$ вычисляют по формуле 4.1.

Число эффективных степеней свободы суммарной стандартной неопределенности $u_C(\hat{A})$ вычисляют по формуле

$$v_C(\hat{A}) = \frac{u_C^4(\hat{A})}{\frac{u_{char}^4}{v_{char}} + \frac{u_h^4}{v_h} + \frac{u_{stab}^4}{v_{stab}}}. \tag{8.1}$$

8.2 Расширенную неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения СО $U_p(\hat{A})$ для уровня доверия P вычисляют по формуле

$$U_p(\hat{A}) = k \cdot u_C(\hat{A}), \tag{8.2}$$

где k — принимает значения квантиля распределения Стьюдента t_p ($v_{C,eff}$) с эффективным числом степеней свободы v_C при уровне доверия P. Значения квантилей распределения Стьюдента для уровня доверия 0,95 приведены в таблице А.2 приложения А.

Приложение А
(справочное)

Статистические таблицы

Таблица А.1 — Квантили χ^2 — распределения $\chi^2_{0,95}(v)$

v	$\chi^2_{0,95}(v)$	v	$\chi^2_{0,95}(v)$	v	$\chi^2_{0,95}(v)$
1	3,841	11	19,675	22	33,924
2	5,991	12	21,026	24	36,415
3	7,815	13	22,362	26	38,885
4	9,488	14	23,685	28	41,337
5	11,070	15	24,996	30	43,773
6	12,592	16	26,296	32	46,194
7	14,067	17	27,587	34	48,602
8	15,507	18	28,869	36	50,998
9	16,919	19	30,144	38	53,384
10	18,307	20	31,410	40	55,758

Для $v \geq 41$ значение $\chi^2_{0,95}(v)$ вычисляют по формуле

$$\chi^2_{0,95} = 1,36v + 10,8.$$

Таблица А.2 — Квантили распределения Стьюдента $t_{0,95}(v)$

v	$t_{0,95}(v)$	v	$t_{0,95}(v)$	v	$t_{0,95}(v)$
1	12,706	11	2,201	22	2,074
2	4,303	12	2,179	24	2,064
3	3,182	13	2,160	26	2,056
4	2,776	14	2,145	28	2,048
5	2,571	15	2,131	30	2,042
6	2,447	16	2,120	32	2,037
7	2,365	17	2,110	34	2,032
8	2,306	18	2,101	36	2,028
9	2,262	19	2,093	38	2,024
10	2,228	20	2,086	40	2,021

Для $v \geq 41$ значение $t_{0,95}(v)$ вычисляют по формуле

$$t_{0,95}(v) = 1,96 + \frac{2,4}{v}.$$

Библиография

[1] Guide to expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, 1993, (Руководство по выражению неопределенности измерения/ Пер. с англ./ под ред. В.А. Слаева.ВНИИМ. С-Пб, 1999)

[2] Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edition, 2000, Eurachem/CITAC (Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е изд./ Пер. с англ./ под редакцией Л.А. Конопелько. — ВНИИМ. — С-Пб, 2002

[3] ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 (ISO 5725-1:1994) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1: General principles and definitions)

[4] ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 (ISO 5725-2:1994) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1: Basis method for the determination of repeatability and reproducibility of standard measurement method)

[5] ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (ISO 5725-6:1994) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Use in practice of accuracy values)

[6] ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 (ISO 5725-3:1994) Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 3: Intermediate measures of the precision of standard measurement method)

УДК 539.089.68.006.354 МКС 17.020 Т 86.5 ОКСТУ 0008

Ключевые слова: стандартный образец, сертифицированное (аттестованное) значение, неопределенность, стандартная неопределенность сертифицированного (аттестованного) значения стандартного образца, однородность стандартного образца, стабильность стандартного образца

Редактор *А.С. Коршунова*
Технический редактор *В.Ю. Фотиева*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 21.07.2016. Подписано в печать 02.08.2016. Формат 60 ×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 2,98. Тираж 50 экз. Зак. 1834.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru