ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ (ФГУП «УНИИМ»)

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ИЗОТОПНГО СОСТАВА УРАНА ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

МИ 3176-2009

Екатеринбург
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА

Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» Ростехрегулирования

ИСПОЛНИТЕЛИ: Д.П. Налобин канд.хим.наук,
Е.В.Осинцева канд.хим.наук

Открытым акционерным обществом «Уральский электрохимический комбинат»

ИСПОЛНИТЕЛИ: Б.Г. Джаваев канд. ф-м.наук, И.Э.Хренова,
А.А.Макаров

2 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ» 16 января 2009 г.

3 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ФГУП «ВНИИМС» 02 февраля 2009 г.

4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Содержание

1. Область применения 1
2. Нормативные ссылки 1
3. Определения, сокращения и обозначения 2
4. Общие положения 3
5. Требования к способу установления аттестованного значения стандартного образца изотопного состава урана 5
6. Обработка результатов измерений 7
7. Сличение стандартного образца изотопного состава урана 11
Приложение А 14
Подготовка материала стандартного образца изотопного состава урана 14
Приложение Б 15
Исходная модель и алгоритмы оценивания стандартных неопределенностей аттестованных значений стандартного образца изотопного состава урана 15

Группа Т 86.5

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений
Стандартные образцы изотопного состава урана
Оценивание метрологических характеристик

МИ 3176-2009

1 Область применения

Настоящая рекомендация распространяется на стандартные образцы изотопного состава урана и устанавливают алгоритмы оценивания их метрологических характеристик с применением стандартных образцов изотопного состава урана, аттестованных по процедуре приготовления.

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ Р 8.563-96. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Р 50.2.058-2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов

Р 50.2.056-2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Образцы материалов (веществ) стандартные. Термины и определения

МИ 3026-2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы изотопного состава урана. Аттестация по процедуре приготовления.

3 Определения, сокращения и обозначения

3.1 Определения

3.1.1 **стандартный образец, аттестованное значение стандартного образца, аттестация (испытание) стандартного образца, аттестуемая характеристика стандартного образца:** По Р 50.02.056.

3.1.2 **стандартная неопределенность аттестованного значения стандартного образца; расширенная неопределенность аттестованного значения стандартного образца:** По Р 50.02.058.

3.1.3 **способ установления аттестованного значения стандартного образца:** Метрологически обоснованная процедура установления аттестованного значения СО.

3.1.4 **стандартные образцы изотопного состава**: Стандартные образцы состава, исследуемыми характеристиками которых являются атомные доли изотопов элемента или отношение атомных долей изотопов элемента.

3.1.5 **атомная доля изотопа:** Отношение количества вещества данного изотопа к суммарному количеству вещества всех изотопов элемента.

3.1.6 **стандартные образцы - аналоги, СО–аналоги:** СО, имеющие идентичное назначение, одноименные аттестованные характеристики, интервалы допускаемых значений которых совпадают частично или полностью.

3.1.7 **контрольное сличение СО–аналогов, сличение СО**: Экспериментальное исследование, проводимое с целью определения статистически значимого систематического различия в результатах при установлении аттестованных значений экземпляров СО–аналогов.

3.2 Сокращения

- МВИ – методика выполнения измерений;
- СИ – средство измерения;
- СО – стандартный образец;
- ТЗ – техническое задание;
- ПСО – стандартный образец, используемый при испытаниях.

3.3 Обозначения

$\hat{C}_4, \hat{C}_5, \hat{C}_6, \hat{C}_8$ - аттестованные значения атомных долей изотопов уран-234, уран-235, уран-236 и уран-238;

$\hat{Д}$ – аттестованное значение изотопного отношения (отношение атомной доли уран-235 и атомной доле уран-238);

$u(\hat{C}_i)$ - стандартная неопределенность аттестованного значения i-го изотопа;

$U(\hat{C}_i)$ - расширенная неопределенность аттестованного значения i-го изотопа;

$u(\hat{Д})$ - стандартная неопределенность изотопного отношения;

$U(\hat{Д})$ - расширенная неопределенность изотопного отношения.

4 Общие положения

4.1 Материал стандартного образца изотопного состава урана (далее материал СО) - гексафторид урана (UF_6) - является радиоактивным и химически активным веществом. При определении метрологических характеристик СО организатор должен обеспечить, а исполнитель - выполнять комплекс мер по ядерной, радиационной и химической безопасности в соответствии с требованиями действующих нормативных документов.

4.2 Для стандартного образца изотопного состава урана устанавливают следующие метрологические характеристики:

- аттестованные значения СО (атомные доли изотопов уран-234, уран-235, уран-236, уран-238, изотопное отношение уран-235 и уран-238);
- стандартные неопределенности аттестованных значений СО;
- расширенные неопределенности аттестованных значений СО.

4.3 Все работы с материалом СО выполняют, предусматривая исключение возможности смешения веществ с разным изотопным составом, если такое смешение не проводят специально с целью приготовления СО.

4.4 Расчетное значение долей изотопов урана в веществе СО задают в техническом задании (ТЗ) или ином документе, исходя из номинального значения доли этих изотопов в продукции, подлежащей контролю, и требований нормативной документации на методы контроля изотопного состава урана и его соединений.

4.5 В приготовленном веществе СО значения доли изотопов урана, для которых заданы расчетные значения, должны удовлетворять следующим требованиям:

- относительная разность расчетного значения и значения, полученного при установлении аттестованного значения, атомной доли уран-235 должна быть не более одного процента;

- относительная разность расчетного значения и значения, полученного при установлении аттестованного значения, массовой доли уран-234 или уран 236 должна быть не более десяти процентов.

4.6 Работы по испытанию СО включают в себя:

- планирование эксперимента по установлению аттестованного значения СО;
- проведение измерений;
- обработку полученных результатов измерений;
- оценивание аттестованных значений СО и неопределенностей аттестованных значений СО;
- сличение СО.

4.7 Процедура подготовки материала СО изотопного состава урана приведена в Приложении А.

4.8 Установление аттестованного значения СО изотопного состава урана проводят по результатам измерений, полученным по методике выполнения измерений (МВИ), основанной на масс-спектрометрическом методе, предусматривающей градуировку с применением СО, метрологические характеристики которых установлены по процедуре приготовления в соответствии МИ 3026.

4.9 Стандартные образцы, применяемые для испытания СО, должны иметь паспорт, оформленный в соответствии с ГОСТ 8.315.

4.10 Измерения, проводимые при установлении аттестованного значения СО, осуществляют в соответствии с МВИ, учитывающей порядок применения соответствующих масс-спектрометров.

Используемая при испытаниях СО *i* - я МВИ, должна быть аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 и иметь оцененное в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-2 стандартного отклонения повторяемости $\sigma_{н}$.

4.11 Результаты испытания СО оформляют в виде научно-технического отчета.

5 Требования к способу установления аттестованного значения стандартного образца изотопного состава урана

5.1 Измерения проводят в одной лаборатории с применением различных типов масс-спектрометров в соответствии с ТЗ на разработку СО. Измерения на каждом масс-спектрометре проводят в условиях повторяемости.

В лаборатории, проводящей испытания СО, должна быть предварительно оценена в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 характеристика рассеяния результатов, полученных на разных масс-спектрометрах σ_L .

Примечание - Алгоритм оценивания σ_L^2 аналогичен алгоритму оценивания межлабораторной дисперсии в ГОСТ Р ИСО 5725-2.

5.2 После приготовления и гомогенизации материала СО в жидкой фазе отбирают по одной - две пробы материала СО с целью дальнейшего проведения измерений при установлении значения аттестуемой характеристики СО на каждом масс-спектрометре.

5.3 Материал стандартных образцов, используемых при определении метрологических характеристик аттестуемого СО, отбирают в количестве, регламентируемом используемой МВИ.

Отбор проб проводят в соответствии с "Инструкцией по применению СО изотопного состава урана", изложенной в приложении к паспорту на СО.

5.4 Пробоподготовку отобранных проб материалов СО проводят в соответствии с используемой МВИ.

5.5 Измерения, проводимые на каждом масс-спектрометре с целью определения аттестованного значения разрабатываемого СО, осуществляют с применением одного или двух СО, соответствующих п. 4.8-4.9. Измерения могут проводиться по МВИ, аттестованной с применением указанных выше СО.

5.6 На каждом i-ом масс-спектрометре выполняют n_i измерений в условиях повторяемости.

5.7 Проводят оценку приемлемости результатов, полученных на i-м масс-спектрометре.

5.7.1 Оценивают диапазон значений результатов по формуле

$$CR_i = y_{i,\max} - y_{i,\min}, \qquad (5.1)$$

где $y_{i,\max}$ и $y_{i,\min}$ наибольший и наименьший результаты измерения, полученные на i-м масс-спектрометре.

5.7.2 Вычисляют значение критического диапазона в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6

$$CR_{i,0,95}(n_i) = f(n_i) \cdot \sigma_{ri}, \qquad (5.2)$$

значения коэффициента $f(p)$ для $p = n_i$ получают из таблицы 5.1.

Таблица 5.1 – Коэффициент критического диапазона $f(p)$

p	$f(p)$	p	$f(p)$
2	2.8	6	4.0
3	3.3	7	4.2
4	3.6	8	4.3
5	3.9	9	4.4

5.7.3 Сравнивают диапазон результатов CR_i со значением критического диапазона $CR_{i,0,95}(n_i)$.

Если выполняется неравенство

$$CR_i \le CR_{i,0,95}(n_i), \qquad (5.3$$

то полученные результаты считают приемлемыми и используют их для установления аттестованного значения СО.

В противном случае ($CR_i > CR_{i,0,95}(n_i)$) полученные результаты считают неприемлемыми, бракуют их и выполняют повторно все измерения на i-ом масс-спектрометре.

5.8 В случае выполнения неравенства (5.3) по полученным результатам на i-м масс-спектрометре вычисляют:

- среднее значение

$$\overline{y}_i = \frac{1}{n_i} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} y_{ik}, \qquad (5.$$

- стандартное отклонение

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \cdot \sum_{k=1}^{n_i} (y_{ik} - \overline{y}_i)^2} \qquad (5.5)$$

6 Обработка результатов измерений

6.1 Для статистической обработки по результатам, полученных на каждом i-ом масс-спектрометре, представляют следующие величины для каждой аттестуемой характеристике (атомные доли изотопов уран-234, уран-236, изотопное отношение уран-235 и уран-238):

- среднее значение результатов $\overline{y}_i$, вычисленное по формуле (5.4);
- количество результатов n_i;
- стандартное отклонение S_i, вычисленное по формуле (5.5);
- стандартную неопределенность аттестованного значения СО, используемого при испытаниях на i-ом масс-спектрометре, $u(A_i)$ или стандартную неопределенность неисключенной систематической погрешности МВИ;

6.2 Оценку приемлемости результатов, полученных на масс-спектрометрах, проводят, по представленному ниже алгоритму

6.2.1 Вычисляют общее среднее значение

$$\overline{\overline{y}} = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^{p} \overline{y}_k , \qquad (6.1)$$

где p – количество масс-спектрометров, используемых в эксперименте СО;

6.2.2 Оценивают диапазон значений результатов измерений по формуле

$$CR = \overline{y}_{\max} - \overline{y}_{\min} , \qquad (6.2)$$

где $\overline{y}_{\max}$ и $\overline{y}_{\max}$ наибольший и наименьший средние результаты измерений, полученные всех приборах;

6.2.3 Вычисляют величину критического диапазона в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6

$$CR_{0,95}(p) = f(p) \cdot \sigma_L \qquad (6.4)$$

значения коэффициента $f(p)$ для p=1, ..., 9 приведены в таблице 5.1.

6.2.4 Сравнивают диапазон результатов CR со значением критического диапазона $CR_{0,95}(p)$.

Если выполняется неравенство $CR \le CR_{0,95}(p)$, то полученные результаты измерений считают приемлемым и используют их для установления аттестованного значения СО.

В противном случае ($CR > CR_{0,95}(p)$) полученные результаты считают неприемлемыми, бракуют их и выполняют повторно все измерения на всех масс-спектрометрах.

6.3 Аттестованные значения СО для атомных долей изотопов уран-234 уран-236 и изотопного отношения уран-235 и уран-238 оценивают по полученным средним значениям результатов измерений в соответствии с п. 6.4. Аттестованные значения СО для атомных долей изотопов уран-235 и уран -23 оценивают в соответствии с п. 6.5.

Исходная модель структуры результатов измерений и вывод формул для оценивания стандартных неопределенностей аттестованных значений СО приведены в Приложении Б.

6.4 Аттестованные значения СО для атомных долей изотопов уран-234 уран-236 и изотопного отношения уран-235 и уран-238 оценивают средним взвешенным значением по формуле

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^{p} w_i \cdot \bar{y}_i \qquad (6.5$$

p - количество приборов, используемых в эксперименте, $\hat{A} = \hat{C}_4, \hat{C}_6, \hat{Д}$.

Веса w_i вычисляют по формуле

$$w_i = \frac{1}{s_i^2 + u^2(A_i)} \Bigg/ \sum_{k=1}^{p} \frac{1}{s_k^2 + u^2(A_k)} . \qquad (6.6)$$

6.5 Аттестованное значение атомной доли изотопа уран-235 $\hat{C}_5$, в процентах, оценивают по формуле

$$\hat{C}_5 = \frac{100 - \hat{C}_4 - \hat{C}_6}{1 + 1/\hat{Д}}, \qquad (6.7)$$

где $\hat{C}_4$ – аттестованное значение атомной доли изотопа уран-234,

$\hat{C}_6$ - аттестованное значение атомной доли изотопа уран-236.

Аттестованное значение атомной доли изотопа уран-238 $\hat{C}_8$, в процентах, оценивают по формуле

$$\hat{C}_8 = 100 - \hat{C}_4 - \hat{C}_5 - \hat{C}_6 \quad . \qquad (6.8)$$

6.6 Оценивание стандартных неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов

6.6.1 Неопределенность аттестованного значения СО в общем случае имеет три источника: от способа установления аттестованного значения СО, от неоднородности и от нестабильности. Для СО изотопного состава стандартная неопределенность от нестабильности равна нулю вследствие длительного периода полураспада изотопов урана. Неопределенность от неоднородности учтена в алгоритме обработки результатов измерений (Приложение Б). Поэтому стандартная неопределенность аттестованных значений СО изотопного состава равна стандартной неопределенности от способа установления аттестованного значения СО.

6.6.2 Стандартную неопределенность аттестованных значений $\hat{C}_4$, $\hat{C}_4$ и $\hat{Д}$, оцененных средним взвешенным значением, рассчитывают по формуле

$$u(\hat{A}) = \sqrt{\sigma_L^2 \cdot \sum_{i=1}^{p} w_i^2 + \left(\sum_{i=1}^{p} w_i \cdot u(A_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^{p} w_i^2 \cdot s_i^2}, \quad (6.9)$$

где $\hat{A} = \hat{C}_4, \hat{C}_5, \hat{Д}$.

6.6.3 Стандартную неопределенность аттестованного значения атомной доли изотопа уран-235 вычисляют по формуле

$$u(\hat{C}_5) = \frac{\hat{C}_5}{100 - \hat{C}_4 - \hat{C}_6} \sqrt{\left(\frac{\hat{C}_8^2}{\hat{C}_5} u(Д) \right)^2 + u^2(\hat{C}_4) + u^2(\hat{C}_6)} \quad (6.10$$

6.6.4 Стандартную неопределенность аттестованного значения атомної доли изотопа уран-238 вычисляют по формуле

$$u(\hat{C}_8) = \sqrt{u^2(\hat{C}_4) + u^2(\hat{C}_5) + u^2(\hat{C}_6)} \quad (6.11$$

6.7 Оценивание расширенных неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов

6.7.1 Расширенную неопределенность аттестованных значений атомнь долей изотопов уран-234, уран-236 и изотопного отношения уран-235 и ура 238 для уровня доверия 0,95 вычисляют по формуле

$$U_{0.95}(\hat{A}) = 1.96 \cdot u(\hat{A}), \quad (6.12$$

где $\hat{A} = \hat{C}_4, \hat{C}_5, \hat{Д}$.

6.7.2 Расширенную неопределенность аттестованного значения атомной доли изотопа уран-235 для уровня доверия 0,95 вычисляют по формуле

$$U_{0,95}(\hat{C}_5) = 1,96 \cdot u(\hat{C}_5) \qquad (6.13)$$

6.7.3 Расширенную неопределенность аттестованного значения атомной доли изотопа уран-238 для уровня доверия 0,95 вычисляют по формуле

$$U_{0,95}(\hat{C}_8) = 1,96 \cdot u(\hat{C}_8) \qquad (6.14)$$

7 Сличение стандартного образца изотопного состава урана

7.1 Сличение стандартных образцов поводят с целью оценки согласованности аттестованных значений разрабатываемого СО и СО-аналога.

7.2 После определения изотопного отношения уран-235 и уран-238 проводят сличение разрабатываемого СО и утвержденного ранее аналогичного СО по указанной характеристике.

7.3 Измерения для сличения СО выполняют по алгоритму, указанному ниже. Измеряют значения изотопного отношения СО в пробах материала сличаемых СО по МВИ, с наименьшим значением σ_r для аттестуемой характеристики. Получают $2N$ результатов $Д_{1n}$ и $Д_{2n}$ (результаты с индексом 1 для проб материала первого СО, а результаты с индексом 2 для проб материала второго СО). Количество результатов для каждого СО равно N (не менее трех).

Результаты измерений записывают в таблицу 7.1.

Т а б л и ц а 7.1 - Форма записи результатов измерений при сличении

Номер результата, n	Результаты измерений		Рассчитанные параметры
	Первого СО, $Д_{1n}$	Второго СО, $Д_{2n}$	
1	$Д_{11}$	$Д_{21}$	d_1
2	$Д_{12}$	$Д_{22}$	d_2
.	.	.	.
.	.	.	.
N	$Д_{1n}$	$Д_{2n}$	d_n
Средние значения	$\overline{Д}_1$	$\overline{Д}_2$	$\overline{d}$
Оценка дисперсии			$S_{\overline{d}}^2$

7.4 Вычисляют разности результатов измерений d_n по формуле

$$d_n = Д_{1n} - Д_{2n} \qquad (7.1)$$

и записывают полученные значения d_n в последнюю графу таблицы 7.1.

Вычисляют по результатам таблицы 7.1 средние значения

$$\overline{Д}_1 = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} Д_{1n}, \qquad (7.2)$$

$$\overline{Д}_2 = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} Д_{2n}, \qquad (7.3)$$

$$\overline{d} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} d_n, \qquad (7.4)$$

Оценивают дисперсию средней разности результатов по формуле

$$S_{\overline{d}}^2 = \frac{1}{N(N-1)}\sum_{n=1}^{N}\left(d_n - \overline{d}\right)^2. \qquad (7.5)$$

Для оценивания статистически значимого систематического различия в результатах при установлении аттестованных значений экземпляров СО проверяют для полученной оценки разности аттестованных значений СО $\overline{d}$ выполнение неравенства

$$\left|\overline{d} - \left(\overline{Д}_1 - \overline{Д}_2\right)\right| \le 1{,}96 \cdot \sqrt{S_{\overline{d}}^2 + u^2(\hat{Д}_1) + u^2(\hat{Д}_2)}, \qquad (7.6)$$

где $\overline{d}$ вычислена по формуле (7.4), а $S_{\overline{d}}^2$ - по формуле (7.5);

$u(\hat{Д}_1), u(\hat{Д}_2)$ - стандартные неопределенности аттестованных значений $Д_1, Д_2$.

7.6 В случае выполнения неравенства (7.6) статистически значимое систематическое различие в результатах при установлении аттестованных значений экземпляров случаемых СО отсутствует.

7.7 В случае невыполнения неравенства (7.6) существует статистически значимое систематическое различие в результатах при установлении аттестованных значений экземпляров сличаемых СО, необходимо провести дополнительные исследования причин его возникновения.

Приложение А
Подготовка материала стандартного образца изотопного состава урана

А.1 Материал СО изотопного состава урана изготавливают в виде гексафторида урана.

А.2 Гексафторид урана, изотопный состав которого удовлетворяет требованиям 4.4, переконденсируют в емкость, предназначенную для хранения материала СО, и проводят окончательную гомогенизацию и чистку материала СО.

А.3 Гомогенизацию материала СО в виде гексафторида урана проводят следующим образом. Емкость с гексафторидом урана нагревают в термостате или сушильном шкафу до температуры (95±5) °С (переводят в жидкую фазу), выдерживают емкость при указанной температуре не менее 8 часов и охлаждают ёмкость с веществом СО до комнатной температуры.

А.4 Чистку вещества СО в виде гексафторида урана проводят, дважды выполняя следующие операции. Охлаждают ёмкость с гексафторидом урана до температуры 195 К (минус 78 °С) и выдерживают её при этой температуре не менее двух часов, откачивают ёмкость до тех пор, пока давление в вакуумной системе не будет около 2 Па (около 15 мкм. рт. ст.), прекращают откачку ёмкости и поднимают температуру ёмкости до комнатной температуры.

А.5 После гомогенизации и чистки материал СО фасуют в отборники для определения метрологических характеристик СО.

А.6 В соответствии с ТЗ (или другим документом) часть материала СО переводят из гексафторида урана, прошедшего полную гомогенизацию, в октаоксид триурана (далее - закись-окись урана). Для этого помещаю материал СО в гидролизатор, проводят гидролиз и пирогидролиз отобранной части, измельчение и тщательное перемешивание полученной в результате пирогидролиза закиси-окиси урана.

А.7 Полученную закись-окись урана ссыпают в банку, и в дальнейшем материал СО фасуют в отборники для определения метрологических характеристик СО или для отправки потребителю СО.

Приложение Б
Исходная модель и алгоритмы оценивания стандартных неопределенностей аттестованных значений стандартного образца изотопного состава урана

Б.1 Модель результата измерения атомной доли изотопа урана

При определении значения аттестуемой характеристики СО предполагают, что каждый *k*-ый результат измерений атомной доли изотопа на *i*-том масс-спектрометре (далее - прибор) для *t*-ой пробы представляет собой сумму пяти составляющих

$$y_{itk} = m + B_i + a_i + H_{it} + e_{itk}, \qquad (Б.1)$$

где m - значение аттестуемой характеристики в материале СО;

B_i - приборная систематическая составляющая погрешности в условиях повторяемости;

a_i - систематическое смещение аттестованного значения СО, используемого при испытаниях (ПСО), или систематическая погрешность МВИ;

H_{it} - погрешность от неоднородности *t*-ой пробы материала СО;

e_{itk} - случайная составляющая погрешности *k*-го результата *t*-ой пробы в условиях повторяемости.

Б.2 Составляющие модели результата измерения

Б.2.1 Составляющая B_i

Данная составляющая считается постоянной при выполнении всех измерений на *i*-ом приборе при установлении значений аттестуемой характеристики СО.

Предполагаем, что величина B_i имеет нулевое математическое ожидание и дисперсию

$$D(B_i) = \sigma_L^2 \quad . \qquad (Б.2)$$

Дисперсия σ_L^2 включает изменчивость результатов измерений, полученных разными операторами на разных приборах.

Б.2.2 Составляющая a_i

Систематическое смещение аттестованного значения ПСО постоянно для пробы материала СО, используемой на *i*-ом приборе. Дисперсию a_i определяют по расширенной неопределенности аттестованного значения ПСО *U(C)*, оцененного в соответствии с МИ 3026, из уравнения

$$D(a_i) = \frac{U^2(C)}{4}, \qquad (Б.3)$$

Б.2.3 Составляющая H_{it}

Данная составляющая выражает различие значений аттестуемой характеристики в разных пробах, вызываемое неоднородностью материала СО.

Предполагаем, что величина H_{it} имеет нулевое математическое ожидание и дисперсию

$$D(H_{it}) = \sigma_H^2 \quad . \qquad (Б.4)$$

Дисперсию σ_H^2 оценивают в соответствии с Р 50.2.058-2007 в ходе специального исследования или в процессе установления значений аттестуемой характеристики СО по расхождению результатов измерений, полученных на разных пробах материала СО.

Б.2.4 Составляющая e_{itk}

Данная составляющая является случайной погрешностью каждого результата измерения, полученного на i-ом приборе в условиях повторяемости при измерении атомной доли изотопа.

Предполагаем, что величина e_{itk} имеет нулевое математическое ожидание и дисперсию

$$D(e_{itk}) = \sigma_{ir}'^2 \quad . \qquad (Б.5)$$

Дисперсия $\sigma_{ir}'^2$ оценивается по расхождениям результатов, полученных на i-ом приборе при установлении значения аттестуемой характеристики СО, или оценивается предварительно на гомогенном материале перед проведением измерений, связанных с установлением аттестованного значения СО.

При масс-спектрометрическом методе измерения невозможно разделение составляющих погрешности от неоднородности материала СО H_{it} и случайной погрешности результата в условиях промежуточной прецизионности e_{itk}. Поэтому более реалистичная модель, в которой предполагается, что расхождение результатов в условиях повторяемости имеет два источника: неоднородность материала СО и случайная погрешность методики в условиях повторяемости. С учетом этого обстоятельства погрешность результата измерения представляем в виде

$$\Delta_{y_{itk}} = y_{itk} - m = B_i + a_i + h_{itk}, \qquad (Б.6)$$

где $h_{itk} = H_{it} + e_{itk}$.

Дисперсия составляющей погрешности h_{itk} вследствие независимости величин H_{it} и e_{itk} равна

$$D(h_{itk}) = \sigma_{ri}'^2 + \sigma_H^2 = \sigma_{ri}^2 \qquad (Б.7)$$

Б.3 Дисперсия результата измерения в соответствии с уравнением (Б.3) и независимости составляющих равна

$$D(y_{itk}) = \sigma_L^2 + \sigma_{a_i}^2 + \sigma_{ri}^2 \qquad (Б.8)$$

Б.4 Дисперсию среднего результата, полученного на i-ом приборе по n результатам, можно представить в виде

$$D(\bar{y}_i) = \sigma_L^2 + \sigma_{a_i}^2 + \frac{\sigma_{ri}'^2}{n} + \sigma_H^2. \qquad (Б.9)$$

Так как выделить дисперсию от неоднородности материала СО невозможно для результатов полученных по масс-спектрометрической МВИ, то для учета этой составляющей дисперсии заменяем в уравнении (Б.9) последние две составляющие дисперсией σ_r^2. Хотя величина этой дисперсии несколько больше суммы замененных составляющих дисперсии, однако эта замена позволяет учесть возможный вклад от неоднородности материала СО. С учетом этого обстоятельства уравнение для среднего результата представляем как дисперсию единичного результата по уравнению (Б.8).

Б.5 Дисперсия среднего $\bar{\bar{y}} = \frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}{2}$ двух результатов, полученных на разных приборах равна

$$D(\bar{\bar{y}}) = D\left(\frac{\bar{y}_1 + \bar{y}_2}{2}\right) = \frac{1}{4} \cdot D(\bar{y}_1 + \bar{y}_2) = \frac{1}{4} \cdot \left[D(\bar{y}_1) + D(\bar{y}_2) + 2 \cdot \mathrm{cov}(\bar{y}_1, \bar{y}_2)\right], \qquad (Б.10)$$

где $\mathrm{cov}(\bar{y}_i, \bar{y}_j)$ -ковариация средних результатов, полученных на разных приборах.

Учитывая независимость всех составляющих, кроме систематической составляющей, связанной с погрешностями аттестованных значений применяемых СО, можно записать формулу для вычисления $\mathrm{cov}(\bar{y}_i, \bar{y}_j)$

$$\mathrm{cov}(\bar{y}_1, \bar{y}_2) = \mathrm{cov}(a_1, a_2) = \sigma_{a_1} \cdot \sigma_{a_2} \cdot r(a_1, a_2), \qquad (Б.11)$$

где $r(a_1, a_2)$ -коэффициент корреляции аттестованных значений СО. Принимая коэффициент корреляции равным возможно наибольшему значению - единице, получим

$$\mathrm{cov}(\bar{y}_1, \bar{y}_2) = \sigma_{a_1} \cdot \sigma_{a_2} \qquad (Б.12)$$

Из уравнений (Б.10)-(Б.12) следует, что дисперсия среднего результата $\bar{\bar{y}}$ равна

$$D(\bar{\bar{y}}) = \frac{\sigma_L^2}{2} + \frac{1}{4} \cdot [\sigma_{a_1}^2 + \sigma_{a_2}^2 + 2 \cdot \sigma_{a_1} \cdot \sigma_{a_2}] + \frac{\sigma_{r1}^2 +}{4} + \frac{\sigma_{r2}^2}{4}, \qquad (Б.13)$$

Так как выражение в квадратных скобках представляет квадрат суммы стандартных отклонений, то уравнение (14) можно записать в виде

$$D(\bar{\bar{y}}) = \frac{\sigma_L^2}{2} + \frac{1}{4} \cdot (\sigma_{a_1} + \sigma_{a_2})^2 + \frac{\sigma_{r1}^2 +}{4} + \frac{\sigma_{r2}^2}{4}. \qquad (Б.14)$$

По аналогии с выводом формулы (Б 14) получаем формулу для вычисления дисперсии среднего результата $\bar{\bar{y}}$, полученного на p приборах

$$\bar{\bar{y}} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^{p} \bar{y}_i \cdot \qquad (Б.15)$$

Дисперсию $\bar{\bar{y}}$ вычисляем по формуле

$$D(\bar{\bar{y}}) = \frac{\sigma_L^2}{p} + \frac{1}{p^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{p} \sigma_{a_i} \right)^2 + \frac{1}{p^2} \cdot \sum_{i=1}^{p} \sigma_{ri}^2 \qquad \text{(Б.16)}$$

Б.6 Дисперсию средневзвешенного значения, вычисленного по формуле

$$\bar{\bar{y}} = \sum_{i=1}^{p} w_i \cdot \bar{y}_i , \qquad \text{(Б.17)}$$

где w_i - вес i-го результата и сумма всех весов $\sum_{i=1}^{p} w_i$ равна единице,

вычисляем по формуле

$$D(\bar{\bar{y}}) = \sigma_L^2 \cdot \sum_{i=1}^{p} w_i^2 + \left(\sum_{i=1}^{p} w_i \cdot \sigma_{a_i} \right)^2 + \cdot \sum_{i=1}^{p} w_i^2 \cdot \sigma_{ri}^2 \qquad \text{(Б.18)}$$

Стандартная неопределенность аттестованного значения СО оцененная средневзвешенным значением (атомные доли изотопов уран-234, уран-236, изотопное отношение уран-235 и уран-238) по формуле (Б.17) равна корню $\sqrt{D(\bar{\bar{y}})}$ и оценивается по формуле

$$u(\bar{\bar{y}}) = \sqrt{\sigma_L^2 \cdot \sum_{i=1}^{p} w_i^2 + \left(\sum_{i=1}^{p} w_i \cdot \sigma_{a_i} \right)^2 + \cdot \sum_{i=1}^{p} w_i^2 \cdot \sigma_{ri}^2} \qquad \text{(Б.19)}$$

Аттестованное значение атомной доли изотопа уран-235 $\hat{C}_5$ оценивают по уравнению (Б. 20) как функцию от аттестованных значений $\hat{C}_4, \hat{C}_6$ и $\hat{Д}$:

$$\hat{C}_5 = \frac{100 - \hat{C}_4 - \hat{C}_6}{1 + 1/\hat{Д}}, \qquad (Б.20)$$

поэтому стандартную неопределенность $\hat{C}_5$ выражают через стандартные неопределенности $u(\hat{C}_4), u(\hat{C}_6)$ и $u(\hat{Д})$ и коэффициенты чувствительности

$$u(\hat{C}_5) = \sqrt{\left(\frac{\partial \hat{C}_5}{\partial \hat{C}_4}\right)^2 \cdot u^2(\hat{C}_4) + \left(\frac{\partial \hat{C}_5}{\partial \hat{C}_6}\right)^2 \cdot u^2(\hat{C}_6) + \left(\frac{\partial \hat{C}_5}{\partial \hat{Д}}\right)^2 \cdot u^2(\hat{Д})}. \qquad (Б.21)$$

Частные производные равны:

$$\frac{\partial \hat{C}_5}{\partial \hat{C}_4} = \frac{\partial \hat{C}_5}{\partial \hat{C}_6} = -\frac{1}{1 + 1/\hat{Д}} = \frac{\hat{C}_5}{100 - \hat{C}_4 - \hat{C}_5}, \qquad (Б.22)$$

$$\frac{\partial \hat{C}_5}{\partial \hat{Д}} = \frac{\hat{C}_5}{100 - \hat{C}_4 - \hat{C}_5} \cdot \frac{\hat{C}_8}{\hat{C}_5} \qquad (Б.23)$$

gost.e-ecolog.ru