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 МАТЕРИАЛОВ (ВЕЩЕСТВ)
МЕТОДИКА СЛИЧЕНИЯ

МИ 3257-2009

Екатеринбург
2009

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА

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

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

2 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ» 21.12.2009

3 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ФГУП «ВНИИМС» 30.12.2009

4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Общие положения 2
5 Исходные данные для проведения сличения стандартных образцов и планирование эксперимента 4
6 Парное сличение стандартных образцов 6
6.1 Исходные данные для сличения стандартных образцов 6
6.2 Сравнение стандартных неопределенностей 7
6.3 Сравнение разностей между найденным и аттестованным значением сличаемых стандартных образцов 8
7 Множественное сличение стандартных образцов 12
7.1 Исходные данные для сличения стандартных образцов 12
7.2 Сравнение стандартных неопределенностей аттестованных значений 13
7.3 Сравнение разностей между найденным и аттестованным значением сличаемых стандартных образцов 15
7.4 Разбиение стандартных образцов на группы 20
Приложение А (справочное) Оценивание числа степеней свободы стандартных неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов 23
Приложение Б (справочное) Критерий Бартлетта 26
Приложение В (справочное) Таблица квантилей F-распределения 28

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений

Стандартные образцы материалов (веществ) Методика сличения

МИ 3257-2009

1 Область применения

1.1 Настоящая рекомендация распространяется на стандартные образцы материалов (веществ) (СО) и устанавливает общие требования к проведению экспериментальных работ по сличению стандартных образцов, алгоритм обработки результатов измерений и критерии сравнения метрологических характеристик стандартных образцов.

1.2 Рекомендация распространяется на типы стандартных образцов, выпускаемых в виде партий (экземпляров). Сличение комплектов СО производится в соответствии с РМГ-56.

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

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

РМГ 56-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения

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

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

3 Термины и определения

В настоящей рекомендации использованы термины по ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, Р 50.2.056, Р 50.2.058, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **сличение стандартных образцов:** Сравнение метрологических характеристик стандартных образцов, проводимое с целью установления возможности взаимной замены сличаемых стандартных образцов при их использовании в соответствии с назначением.

Примечание – Сличению подвергаются экземпляры СО из партий одного или разных типов, имеющие одно и тоже назначение, одинаковые аттестуемые характеристики, допускаемые интервалы аттестованных значений которых совпадают частично или полностью.

3.2 **парное сличение стандартных образцов:** Сличение экземпляров стандартных образцов двух партий.

3.3 **множественное сличение стандартных образцов:** Сличение экземпляров стандартных образцов трех и более партий.

4 Общие положения

4.1 Сличения СО могут проводить разработчик, изготовитель, потребитель СО и независимая от разработчика и потребителя СО лаборатория.

4.2 Разработчик и изготовитель СО проводят сличение экземпляров СО при:

- проведении испытаний в целях утверждения типа СО в случае, если есть СО утвержденных типов, имеющие аналогичное назначение, аттестуемые характеристики, допускаемый интервал аттестованных значений которого совпадают полностью или частично с допускаемым интервалом СО нового типа;
- выпуске повторной партии СО утвержденного типа с имеющимися экземплярами СО из партии предыдущего выпуска, в том числе в случае внесения изменений в методику аттестации (испытания) СО, технологию приготовления материала СО;

Примечание – Разработчик и изготовитель СО могут проводить сличение экземпляров СО в рамках международных сличений.

4.3 Потребитель СО может проводить сличение экземпляров СО при замене одного типа СО, регламентированного нормативным документом на методику (метод) измерений, другим типом СО.

4.4 Независимая от разработчика и потребителя СО аккредитованная лаборатория может проводить сличение СО по поручению организации, подведомственной Федеральному агентству по техническому регулированию и метрологии и уполномоченной им на проведение работ по проверке результатов испытаний при внесении в реестр утвержденных типов СО нового типа СО или СО зарубежного производства.

4.5 При сличении СО одного типа отбирают экземпляры СО из различных партий данного типа, при сличении разных типов СО отбирают экземпляры СО из имеющихся в распоряжении партий сличаемых типов СО.

4.6 Измерения при сличении стандартных образцов проводят в условиях повторяемости или промежуточной прецизионности в одной лаборатории.

Примечание – Измерения при сличении СО, при необходимости, могут быть проведены с привлечением нескольких лабораторий.

5 Исходные данные для проведения сличения стандартных образцов и планирование эксперимента

5.1 Для проведения сличения экземпляров СО p ($p \geq 2$) партий необходимо иметь сведения о сличаемых СО, которые представляют в виде таблицы 1.

Т а б л и ц а 1- Исходные данные для проведения сличений

№ партии СО	Аттестованное значение СО, A_i	Стандартная неопределенность A_i, $u(A_i)$	Число степеней свободы $u(A_i)$, ν_i [1]
1	A_1	$u(A_1)$	ν_1
...	...	...	...
i	A_i	$u(A_i)$	ν_i
...	...	...	...
p	A_p	$u(A_p)$	ν_p

5.1 Номера партий сличаемых СО в таблице 1 присваивают по значению стандартной неопределенности аттестованного значения. Партии СО с наименьшей стандартной неопределенностью присваивают номер 1, партии СО с наибольшей стандартной неопределенностью присваивают номер p.

5.2 В случае, когда для аттестованного значения СО известна расширенная неопределенность аттестованного значения СО $U_P(A_i)$ для уровня доверия P с указанием коэффициента охвата k, стандартную неопределенность оценивают по формуле

$$u(A_i) = \frac{U_P(A_i)}{k}. \qquad (5.1)$$

[1] Оценивание числа степеней свободы при испытаниях СО проводят в соответствии с Р 50.2.058. Возможные способы оценивания числа степеней свободы стандартной неопределенности аттестованных значений СО приведены в приложении А

5.3 Если для аттестованного значения СО известна граница погрешности $\Delta_{0,95}(A_i)$ аттестованного значения СО для доверительной вероятности P = 0,95, стандартную неопределенность оценивают по формуле

$$u(A_i) = \frac{\Delta_{0,95}(A_i)}{2} \qquad (5.2)$$

5.4 По стандартным неопределенностям, представленным в таблице 1, вычисляют средневзвешенную стандартную неопределенность u по формуле

$$u = \sqrt{\frac{1}{\nu}\sum_{i=1}^{n} \nu_i \cdot u^2(A_i)}, \qquad (5.3)$$

где $\nu = \sum_{i=1}^{p} \nu_i$, ν_i - число степеней свободы стандартной неопределенности $u(A_i)$.

5.5 Аттестованные значения сличаемых экземпляров СО должны находиться в диапазоне измерений используемой для сличения методики измерений (МВИ).

5.6 Метрологические характеристики МВИ, используемой для сличения СО, должны быть оценены предварительно перед проведением сличения СО и удовлетворять следующим требованиям:

- стандартное отклонение повторяемости σ_r должно быть постоянно в диапазоне значений аттестованной характеристики сличаемых СО ($\sigma_r(A_i) = \sigma_r$ для $i=1,...,p$);

- систематическая погрешность Δ_c должна быть постоянна в диапазоне значений аттестованной характеристики сличаемых СО ($\Delta_c(A_i) = \Delta_c$ для $i=1,...,p$).

5.7 Минимальное количество измерений n_{min} при сличении для каждого СО определяют по уравнению

$$n_{\min} = 4 \cdot \left(\frac{\sigma_r}{u} \right)^2, \qquad (5.4)$$

где u - средневзвешенная стандартная неопределенность, вычисленная по формуле (5.3).

5.8 Для проведения сличения p ($p \geq 2$) партий СО в лабораторию, проводящую сличение, представляют экземпляры СО каждой партии в количестве, достаточном для проведения всех измерений в соответствии с применяемой для сличения МВИ.

6 Парное сличение стандартных образцов

6.1 Исходные данные для сличения стандартных образцов

При проведении парного сличения СО сравнивают стандартные неопределенности аттестованных значений СО и аттестованные значения СО. В соответствии с п. 5.1 исходную информацию о СО представляют в виде таблицы 2.

Таблица 2 - Исходные данные для проведения парного сличения стандартных образцов

СО (№ партии, тип)	Аттестованное значение СО, A_i	Стандартная неопределенность, $u(A_i)$	Число степеней свободы $u(A_i)$, ν_i
1	A_1	$u(A_1)$	ν_1
2	A_2	$u(A_2)$	ν_2

6.2 Сравнение стандартных неопределенностей

6.2.1 Проводят сравнение стандартных неопределенностей аттестованных значений сличаемых СО.

6.2.1.1 В случае, если установлено равенство стандартных неопределенностей аттестованных значений сличаемых СО ($u(A_1)=u(A_2)=u$), проводят сравнение разностей между найденным и аттестованным значением сличаемых СО (A_1 и A_2) в соответствии с п. 6.3.

6.2.1.2 Если стандартные неопределенности аттестованных значений сличаемых СО не равны ($u(A_1)<u(A_2)$), то проверяют гипотезу о статистически значимом различии стандартных неопределенностей в соответствии с 6.2.2-6.2.5.

6.2.2 Проводят сравнение по критерию Фишера стандартных неопределенностей $u(A_1)$ и $u(A_2)$, то есть проверяют гипотезу

$$H_0 : u(A_1) = u(A_2). \tag{6.1}$$

6.2.3 Вычисляют отношение квадратов стандартных неопределенностей

$$F' = \frac{u^2(A_2)}{u^2(A_1)} \tag{6.2}$$

6.2.4 Сравнивают отношение F' с квантилью F-распределения из таблицы В.1 Приложения В. Если выполняется неравенство

$$F' \le F_{0,95}(\nu_2, \nu_1), \tag{6.3}$$

то принимают гипотезу (6.1) о равенстве стандартных неопределенностей.

В этом случае в качестве стандартной неопределенности для сличаемых СО принимают средневзвешенную стандартную неопределенность

$$u = \sqrt{\frac{1}{\nu} \cdot \left[\nu_1 \cdot u^2(A_1) + \nu_2 \cdot u^2(A_2)\right]} \tag{6.4}$$

Эффективное число степеней свободы стандартной неопределенности u вычисляют по формуле

$$\nu_u = \frac{\nu^2 \cdot u^4}{\nu_1 \cdot u^4(A_1) + \nu_2 \cdot u^4(A_2)} \qquad (6.5)$$

6.2.5 Если отношение F' больше квантили F-распределения, то гипотезу (6.1) отвергают и делают заключение, что различие значений стандартных неопределенностей аттестованных значений сличаемых СО статистически значимо, данные СО не являются взаимозаменяемым по значению стандартной неопределенности аттестованного значения СО.

6.2.6 Если значение расширенной неопределенности (границы погрешности) аттестованных значений сличаемых СО составляет менее или равное 1/3 от значения расширенной неопределенности (границ погрешности) методики измерения, для контроля точности которой они предназначены, то оценка статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из сличаемых СО, полученных по выбранной методике измерений, от соответствующих аттестованных значений по п. 6.3 может быть проведена.

6.3 Сравнение разностей между найденным и аттестованным значением сличаемых стандартных образцов

6.3.1 Процедура сравнения аттестованных значений стандартных образцов заключается в проверке гипотезы об отсутствии статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из сличаемых СО, полученных по выбранной для проведения сличений методике измерений, от соответствующих аттестованных значений.

6.3.2 Оценивают по значению стандартной неопределенности u и стандартному отклонению повторяемости σ, минимальное число измерений n_{min} по формулам (5.4).

6.3.3 Выполняют измерения следующим образом: измеряют значения аттестованной характеристики СО в пробах материала сличаемых СО по МВИ, удовлетворяющей условиям п. 5.5 и п. 5.6. Получают $2n$ результатов x_{1i} и x_{2i} (результаты с индексом 1 для проб материала первого СО, а результаты с индексом 2 для проб материала второго СО). Число результатов для каждого СО равно n ($n \geq n_{min}$).

6.3.4 Для оценки статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из сличаемых СО, полученных в соответствии с п. 6.3.3, от соответствующих аттестованных значений, вычисляют:

- средние значения результатов

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_{1i}, \qquad (6.6)$$

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_{2i}, \qquad (6.7)$$

- стандартные отклонения результатов измерений

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_{1i} - \bar{x}_1)^2}, \qquad (6.8)$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_{2i} - \bar{x}_2)^2} \qquad (6.9)$$

6.3.4 Сравнивают полученные значения стандартных отклонений s_1 и s_2. Если $s_1 = s_2$, то в дальнейшем полагают $s_2 = s_2 = s$. В случае, когда $s_1 \neq s_2$, проверяют по F-критерию значимость различий стандартных отклонений. Для этого проверяют выполнение неравенства

$$\frac{1}{F_{0,05}(n-1;n-1)} \leq \frac{s_1^2}{s_2^2} \leq F_{0,05}(n-1;n-1), \qquad (6.10)$$

где $F_{0,05}(n-1;n-1)$-квантиль F-распределения СО степенями свободы $\nu_1 = \nu_2 = n-1$, значения которой приведены в таблице В.1 приложения В.

Если выполняется неравенство (6.10), то различие между стандартными отклонениями признают незначимым и в качестве стандартного отклонения результатов всех измерений принимают

$$s = \sqrt{\frac{1}{2}(s_1^2 + s_2^2)}. \qquad (6.11)$$

6.3.5 Проводят сравнение стандартного отклонения S, вычисленного по формуле (6.11), со стандартным отклонением повторяемости МВИ. Если выполняется неравенство

$$\frac{s^2}{\sigma_r^2} \le \frac{\chi^2_{0,95}(\nu_s)}{\nu_s}, \qquad (6.12)$$

то стандартное отклонение результатов измерений S при сравнении аттестованных значений СО не превосходит стандартного отклонения повторяемости МВИ.

В уравнении (6.12) $\chi^2_{0,95}(\nu_s)$ - квантиль χ^2-распределения с ν_s степенями свободы из таблицы Б.1 Приложения Б и $\nu_s = 2\cdot(n-1)$.

В случае выполнения неравенства (6.12) проводят проверку гипотезы об отсутствии статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из сличаемых СО, полученных по выбранной для проведения сличений методике измерений, от соответствующих аттестованных значений в соответствии с 6.3.6-6.3.7.

В противном случае для большего стандартного отклонения выясняют причину больших расхождений между результатами, в случае необходимости повторяют часть измерений, сильно отличающихся от среднего значения.

6.3.6 Для проверки гипотезы об отсутствии статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из сличаемых СО от соответствующих аттестованных значений вычисляют:

- средние значения разностей результатов измерений и аттестованных значений

$$d_1 = (\overline{x}_1 - A_1), \tag{6.13}$$

$$d_2 = (\overline{x}_2 - A_2) \tag{6.14}$$

- стандартное отклонение средней разности

$$s_d = \sqrt{\left(\frac{s^2}{n} + u^2\right)}, \tag{6.15}$$

- эффективное число степеней свободы s_d

$$\nu_{eff,d} = \frac{s_d^4}{\frac{s^4}{n^2 \cdot (n-1)} + \frac{u^4}{\nu_u}}. \tag{6.17}$$

6.3.7 Проверяют гипотезу о равенстве средних разностей H_0:

$$H_0 : d_1 = d_2. \tag{6.18}$$

Для проверки гипотезы H_0 вычисляют наименьшую значимую разность *LSD* по формуле

$$LSD = s_d \cdot \sqrt{2 \cdot F_{0,05}(1; \nu_{eff,d})}, \tag{6.19}$$

где $F_{0,05}(1; \nu_{eff,d})$-квантиль *F*-распределения со степенями свободы $\nu_1 = 1, \nu_2 = \nu_{eff,d}$, значения которой приведены в таблице В.1 приложения В.

Сравнивают расхождение средних разностей со значением *LSD*, проверяя для них выполнение неравенства

$$|d_1 - d_2| \le LSD \tag{6.20}$$

6.3.8 Если выполняется неравенство (6.20), то различие между средними разностями признают незначимым и делают вывод об отсутствии систематического смещения в результатах измерений при определении аттестованных значений сличаемых партий СО.

6.3.9 В случае невыполнения неравенства (6.20) существует статистически значимое систематическое различие в результатах измерений, полученных при определении аттестованных значений сличаемых СО, что требует необходимости проведения дополнительных исследований причин его возникновения.

6.3.10 Сличаемые СО признают взаимозаменяемыми при их использовании в соответствии с назначением в случае выполнения критериев по п. 6.3.8 и 6.2.4.

6.3.11 Сличаемые СО признают взаимозаменяемыми при их использовании в соответствии с назначением в случае выполнения критерия по п. 6.3.8 и при условии, если значение расширенной неопределенности (границы погрешности) аттестованных значений сличаемых СО составляет менее или равное 1/3 от расширенной неопределенности (границ погрешности) методики измерения, для контроля точности которой они предназначены.

7 Множественное сличение стандартных образцов

7.1 Исходные данные для сличения стандартных образцов

При проведении множественного сличения СО сравнивают стандартные неопределенности аттестованных значений и аттестованные значения нескольких сличаемых СО. Число партий p сличаемых СО при множественном сличении больше трех или равно трем ($p \geq 3$). В соответствии с 5.1 исходную информацию о метрологических характеристиках сличаемых СО представляют в виде таблицы 1.

7.2 Сравнение стандартных неопределенностей аттестованных значений

7.2.1 Если стандартные неопределенности аттестованных значений сличаемых СО не равны, т.е. среди сличаемых СО есть хотя бы два СО с номерами партий i и j с разными значениями стандартных неопределенностей аттестованных значений ($u(A_i) \neq u(A_j)$), то проверяют гипотезу о статистически значимом различии стандартных неопределенностей в соответствии с 7.2.2-7.2.5. В случае равенства стандартных неопределенностей аттестованных значений сличаемых всех СО ($u(A_i) = u(A_j) = u$ для всех i, j) проводят сравнение разностей между найденным и аттестованным значением соответствующих сличаемых СО в соответствии с п. 7.3.

7.2.2 Сравнивают по критерию Бартлетта стандартные неопределенности всех аттестованных значений сличаемых партий СО, то есть проверяют гипотезу

$$H_0 : u(A_1) = u(A_2) = ... = u(A_p). \qquad (7.1)$$

7.2.3 В соответствии с приложением Б для $k=p$ вычисляют параметр χ'^2

7.2.4 Сравнивают рассчитанную статистику χ'^2 с квантилью χ^2-распределения, представленного в таблице Б.1 $\chi^2_{p-1;0,05}$. Если выполняется неравенство

$$\chi'^2 \leq \chi^2_{p-1;0,05} \quad , \qquad (7.2)$$

то принимают гипотезу (7.1) о равенстве стандартных неопределенностей.

В этом случае:

- в качестве стандартной неопределенности для сличаемых СО принимают средневзвешенную стандартную неопределенность

$$u = \sqrt{\frac{1}{\nu} \cdot \sum_{i=1}^{p} \nu_i \cdot u^2(A_i)}\,, \qquad (7.3)$$

- вычисляют значение эффективного числа степеней свободы стандартной неопределенности u по формуле

$$\nu_u = \frac{\nu^2 \cdot u^4}{\sum_{i=1}^{n} \nu_i \cdot u^4(A_i)} \qquad (7.4)$$

- и сравнивают разности между найденным и аттестованным значением соответствующих сличаемых СО в соответствии с п. 7.3.

7.2.5 Если статистика χ'^2 больше квантили $\chi^2_{p-1;0.05}$ - распределения, т.е. если выполняется неравенство

$$\chi'^2 > \chi^2_{p-1;0,05}\,, \qquad (7.5)$$

то гипотезу (7.1) отвергают и делают заключение, что различие значений стандартных неопределенностей аттестованных значений сличаемых СО статистически значимо.

В этом случае:

- разбивают стандартные неопределенности на группы, в каждой из которых различие между стандартными неопределенностями статистически незначимо в соответствии с 7.4;

- в каждой группе проводят сравнение разностей между найденным и аттестованным значением соответствующих сличаемых СО в по п. 7.3.

7.2.6 Если значения расширенной неопределенности (границ погрешности) аттестованных значений сличаемых СО составляют менее или равное 1/3 от расширенной неопределенности (границ погрешности) методики измерения, для контроля точности которой они предназначены, то проводят оценку статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из

сличаемых СО, полученных по выбранной методике измерений, от соответствующих аттестованных значений по п. 7.3.

7.3 Сравнение разностей между найденным и аттестованным значением сличаемых стандартных образцов

7.3.1 Оценивают по значению стандартной неопределенности u, вычисленному по формуле (7.3), и стандартному отклонению повторяемости σ_r минимальное число измерений n_{min} по формуле (5.7).

7.3.2 Измерения для сравнения аттестованных значений p партий СО выполняют следующим образом: измеряют значения аттестованной характеристики СО в пробах материала сличаемых СО по МВИ, удовлетворяющей условиям п. 5.5 и п. 5.6 Получают n результатов x_{ji} для каждого j-го СО ($n \geq n_{\min}$).

7.3.3 При сравнении аттестованных значений проверяют гипотезу об отсутствии статистической значимости разности отклонений результатов измерений значений аттестуемой характеристики каждого из сличаемых СО, полученных по выбранной для проведения сличений методике измерений, от соответствующих аттестованных значений.

7.3.4 Для сравнения аттестованных значений по результатам, полученным в соответствии с п. 7.3.2 для каждого j-го СО вычисляют:

- средние значения результатов

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_{ji}, \qquad (7.6)$$

- стандартные отклонения результатов измерений

$$s_j = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_{ji} - \bar{x}_j)^2}, \qquad (7.7)$$

7.3.5 Сравнивают полученные значения стандартных отклонений s_j Если все стандартные отклонения равны одному значению, то в дальнейшем полагают для всех j СО $s_j = s$. В случае, когда хотя бы для двух партий СО $s_i \neq s_j$, то проверяют по F-критерию значимость различий стандартных отклонений полученных результатов измерений. Для этого проверяют выполнение неравенства

$$\frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2} \leq F_{0,05}(n-1;n-1), \qquad (7.8)$$

где $F_{0,05}(n-1;n-1)$-квантиль F-распределения со степенями свободы $\nu_1 = \nu_2 = n-1$, значения которой приведены в таблице В.1 приложения В,

$s_{\max}$, $s_{\min}$ - наибольшее и наименьшее стандартные отклонения результатов измерений.

Если выполняется неравенство (7.8), то различие между стандартными отклонениями признают незначимым, в качестве стандартного отклонения результатов всех измерений принимают

$$s = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} s_i^2}\,. \qquad (7.9)$$

7.3.6 Проводят сравнение стандартного отклонения S, вычисленного по формуле (7.9), со стандартным отклонением повторяемости МВИ. Если выполняется неравенство

$$\frac{s^2}{\sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2(\nu_s)}{\nu_s}, \qquad (7.10)$$

то стандартное отклонение результатов измерений S при сравнении аттестованных значений СО не превосходит стандартного отклонения повторяемости МВИ.

В уравнении (7.10) $\chi^2_{0,95}(\nu_s)$ - квантиль χ^2-распределения с ν_s степенями свободы из таблицы Б.1 Приложения Б и $\nu_s = p \cdot (n-1)$.

В случае выполнения неравенства (7.10) проводят сравнение разностей между найденным и аттестованным значением соответствующих сличаемых СО в по п. 7.3.7-7.3.11.

7.3.6 При невыполнении неравенств (7.8) и (7.10) выясняют причину больших расхождений между результатами, в случае необходимости повторяют часть измерений, сильно отличающихся от среднего значения. Для полученных результатов оценивают средние значения и стандартные отклонения в соответствии с п. 7.3.4 и проводят сравнение полученных стандартных отклонений в соответствии с п. 7.3.5 и п. 7.3.6.

7.3.7 Для оценивания статистически значимого систематического различия в результатах при установлении аттестованных значений СО выбранных партий вычисляют для каждой i-ой партии СО средние значения разностей $\overline{d}_i$ результатов измерений и аттестованных значений по формуле

$$\overline{d}_i = (\overline{x}_i - A_i). \qquad (7.11)$$

7.3.8 После вычисления всех значений $\overline{d}_i$ по формуле (7.11) вычисляют:

- стандартное отклонение средней разности

$$s_d = \sqrt{\left(\frac{s^2}{n} + u^2\right)}, \qquad (7.12)$$

- эффективное число степеней свободы s_d

$$\nu_{eff,d} = \frac{s_d^4}{\dfrac{s^4}{n^2 \cdot p \cdot (n-1)} + \dfrac{u^4}{\nu_u}}, \qquad (7.13)$$

где стандартное отклонение S оценено ранее по формуле (7.9), а стандартная неопределенность - по формуле (7.3),

- значение наименьшей значимой разности *LSD*

$$LSD = s_d \cdot \sqrt{2 \cdot F_{0,05}(1; \nu_{eff,d})} \qquad (7.14)$$

7.3.9 Для сравнения средних разностей $\overline{d}_i$ упорядочивают их по возрастанию и образуют:

- ряд упорядоченных средних разностей

$$d_{(1)} \le d_{(2)} \le \ldots \le d_{(i)} \le \ldots \le d_{(p)}, \qquad (7.15)$$

- находят из таблицы исходных данных номера партий СО, соответствующим упорядоченным разностям $d_{(i)}$ и образуют ряд номеров партий СО

$$k_1, k_2, \ldots, k_i, \ldots, k_p, \qquad (7.16)$$

где k_1 - номер партии из таблицы исходных данных для наименьшей разности, k_2 - номер партии из таблицы исходных данных для второй по величине разности и т.д.

- вычисляют ряд $\Delta_{(i,1)}$, полученный вычитанием наименьшей разности $d_{(1)}$ из всех остальных

$$\Delta_{(2,1)} \le \Delta_{(3,1)} \le \ldots \le \Delta_{(i,1)} \le \ldots \le \Delta_{(p,1)}, \qquad (7.17)$$

где $\Delta_{(i,1)} = d_{(i)} - d_{(1)}, i = 2, \ldots, p.$

7.3.10 Сравнивают значения разностей из ряда (7.17) со значением наименьшей значимой разности *LSD*. В ряду (7.17) определяют наибольшее значение $\Delta_{(q,1)}$, для которого выполняется неравенство

$$\Delta_{(q,1)} \le LSD. \qquad (7.18)$$

7.3.11 Если неравенство (7.18) выполняется для $q = p$, то различие между средними разностями признают для всех сличаемых СО незначимым и делают вывод об отсутствии систематического смещения в результатах измерений значения аттестуемой характеристики сличаемых партий СО. В этом случае признают сличаемые СО взаимозаменяемыми при их использовании в соответствии с назначением.

7.3.12 Если неравенство (7.18) выполняется для $q = p-1$, то различие между средними разностями признают незначимым для партий с номерами $k_1,...,k_{p-1}$ из ряда (7.16) и делают вывод об отсутствии систематического смещения в результатах измерений значения аттестуемой характеристики СО этих сличаемых партий и признают из взаимозаменяемыми.

7.3.13 Аттестованное значение СО с набольшей средней разностью (партия с номером k_p) имеет систематическое смещение в результатах измерений значения аттестуемой характеристики по отношению к результатам измерения значения аттестуемой характеристики других сличаемых СО.

7.3.14 Если неравенство (7.18) выполняется для q-го СО и не выполняется для $(q+1)$-го СО и $q+2 < p$, то различие между средними разностями признают незначимым для партий с номерами $k_1,...,k_q$ из ряда (7.16), делают вывод об отсутствии систематического смещения в результатах измерений значения аттестуемой характеристики СО этих сличаемых партий и признают их взаимозаменяемым и дальнейшее сличение проводят в соответствии с 7.3.15.

7.3.15 Вычитают из последних членов ряда (7.15)

$$d_{(q+2)} \le ... \le d_{(p)}, \qquad (7.19)$$

значение $d_{(q+1)}$ получают ряд

$$\Delta_{(q+2,q+1)} \le ... \le \Delta_{(i,q+1)} \le ... \le \Delta_{(p,q+1)} \qquad (7.20)$$

Сравнивают значения разностей из ряда (7.20) со значением наименьшей значимой разностью *LSD*. В ряду (7.20) определяют наибольшее значение $\Delta_{(q_1,q+1)}$, для которого выполняется неравенство

$$\Delta_{(q1,q+1)} \le LSD . \qquad (7.21)$$

При выполнении неравенства (7.21) признают незначимым различие между средними разностями для партий с номерами $k_{q+1},...,k_{q1}$ из ряда (7.16), делают вывод об отсутствии систематического смещения в результатах измерений значения аттестуемой характеристики СО этих сличаемых партий и признают их взаимозаменяемыми.

7.3.16 Если при выполнении сравнений в п. 7.3.15 получили $q_1+1<p$, то процедуру п. 7.3.15 повторяют.

7.4 Разбиение стандартных образцов на группы

7.4.1. Если при сравнении стандартных неопределенностей сличаемых СО в соответствии с п. 7.2 получено, что различие между стандартными неопределенностями сличаемых СО статистически значимо, проводят разбиение сличаемых СО на группы по значениям их стандартных неопределенностей.

7.4.2 Для выявления группы СО со стандартными неопределенностями, различие между которыми статистически незначимо, располагают стандартные неопределенности из таблицы 1 в ряд по возрастанию значений:

$$u(A_1) \le u(A_2) \le ... \le u(A_i) \le ... \le u(A_p) . \qquad (7.22)$$

7.4.3 Сравнивают значения стандартных неопределенностей в ряду (7.22) с $u(A_1)$, находят первую стандартную неопределенность $u(A_{m_1})$, отличную от $u(A_1)$.

7.4.4 Проверяют по критерию Фишера гипотезу о равенстве стандартных неопределенностей $u(A_1)$ и $u(A_{m_1})$:

- вычисляют отношение квадратов стандартных неопределенностей

$$F' = \frac{u^2(A_{m1})}{u^2(A_1)} \qquad (7.23)$$

- сравнивают отношение F' с квантилью F-распределения из таблицы В.1 Приложения В.

Если выполняется неравенство

$$F' \le F_{0,95}(\nu_{m1}, \nu_1), \qquad (7.24)$$

то принимают гипотезу о равенстве стандартных неопределенностей $u(A_1)$ и $u(A_{m_1})$. В противном случае ($F' > F_{0,95}(\nu_{m1}, \nu_1)$) отвергают гипотезу о равенстве стандартных неопределенностей $u(A_1)$ и $u(A_{m_1})$.

7.4.5 Если гипотеза о равенстве стандартных неопределенностей $u(A_1)$ и $u(A_{m_1})$ отвергается, то в первую группу СО с одинаковыми стандартными неопределенностями включают СО из ряда с аттестованными значениями $A_1, \ldots, A_{m_1-1}$. Выполняют процедуру 7.4.3-7.4.4, заменив в них $u(A_1)$ на $u(A_{m_1})$.

7.4.6 Если гипотеза о равенстве стандартных неопределенностей $u(A_1)$ и $u(A_{m_1})$ принимается, то сравнивают значения стандартных неопределенностей в ряду (7.22) с $u(A_{m_1})$, находят первую стандартную неопределенность $u(A_{m_2})$ отличную от $u(A_{m_1})$. Выполняют процедуру 7.4.3-7.4.4, заменив в них $u(A_{m_1})$ на $u(A_{m_2})$.

7.4.7 Выполняют процедуру п. 7.4.6 до тех пор, пока не установят значение стандартной неопределенности $u(A_{m_r})$, значимо отличающееся по критерию Фишера от значения $u(A_1)$. В этом случае в первую группу СО с

одинаковыми стандартными неопределенностями включают СО из ряда с аттестованными значениями $A_1, \ldots, A_{m_r-1}$.

7.4.8 Выполняют сравнение стандартных неопределенностей в ряду (7.22) в соответствии с п. 7.4.3-7.4.7 t раз пока после очередного сравнения получат

$$u(A_{m_t}) = u(A_p) \qquad (7.23)$$

7.4.9 Сравнение аттестованных значений СО в полученных после выполнения процедур по п. 7.4.4-7.4.8 в группах, различие стандартных неопределенностей в которых незначимо, проводят в соответствии с п. 7.3.

7.4.10 Соответствующие сличаемые СО признают взаимозаменяемыми при их использовании по предполагаемому назначению в случае выполнения критериев по п. 7.2.4 и 7.3.12- 7.3.15.

7.4.11 Сличаемые СО признают взаимозаменяемыми при их использовании в соответствии с назначением в случае выполнения критерия по п. 7.3.12 - 7.3.15 и при условии, если расширенная неопределенность (границы погрешности) аттестованных значений сличаемых СО составляет менее или равной 1/3 от расширенной неопределенности (границ погрешности) методики измерения, для контроля точности которой они предназначены.

Приложение А
(справочное)

Оценивание числа степеней свободы стандартных неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов

А.1 Основными источникам неопределенности аттестованного значения СО являются:

- неоднородность материала СО (неоднородность СО)
- нестабильность значения аттестуемой характеристики СО (нестабильность СО);
- способ установления аттестованного значения СО.

А.2 В общем случае суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО $u_c(A)$ определяют из уравнения

$$u_c(A) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}\ , \qquad (A.1)$$

где u_{char} -стандартная неопределенность, обусловленная способом установления аттестованного значения СО;

u_h - стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью СО;

u_{stab} - стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью СО.

Примечание - В зависимости от типа материала СО и условий хранения экземпляров СО некоторые составляющие суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО либо равны нулю либо их вклад в неопределенность аттестованного значения СО может быть незначим.

А.3 Число степеней свободы стандартной неопределенности $u_c(A)$ оценивают по числу степеней свободы u_{char}, u_h и u_{stab} из уравнения

$$\nu_c = \frac{u_c^4(A)}{\frac{u_{char}^4}{\nu_{char}} + \frac{u_h^4}{\nu_h} + \frac{u_{stab}^4}{\nu_{stab}}}, \qquad (A.2)$$

где ν_{char}, ν_h и ν_{stab} - число степеней свободы стандартных неопределенностей, обусловленных способом установления аттестованного значения СО, неоднородностью и нестабильностью СО.

Если срок годности экземпляра СО выбран таким, что неопределенность, обусловленная нестабильностью не вносит вклад в суммарную стандартную неопределенность $u_c(A)$, то число степеней свободы ν_c оценивают по формуле

$$\nu_c = \frac{u_c^4(A)}{\frac{u_{char}^4}{\nu_{char}} + \frac{u_h^4}{\nu_h}}. \qquad (A.3)$$

Для однородного материала СО ($u_h = 0$) число степеней свободы ν_c оценивают по формуле

$$\nu_c = \nu_{char} \qquad (A.4)$$

А.4 Число степеней свободы стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью ν_h определяют по количеству проб I, использованных при исследовании однородности материала СО, по уравнению

$$\nu_h = I - 1. \qquad (A.5)$$

А.5 Число степеней свободы стандартной неопределенности, обусловленной способом установления аттестованного значения СО ν_{char}, определяют в зависимости от выбранного способа.

При установлении аттестованного значения СО по результатам межлабораторного эксперимента или по аттестованной МВИ ν_{char} определяют по формуле

$$\nu_{char} = N - 1, \tag{А.6}$$

где N –количество результатов, по которым оценивали аттестованное значение СО.

Если аттестованное значение СО A оценивают по уравнению (при установлении аттестованного значения СО по процедуре приготовления, первичным методом)

$$A = f(x_1, ..., x_q), \tag{А.7}$$

то ν_{char} определяют по стандартным неопределенностям входных величин и по их степеням свободы по уравнению

$$\nu_{char} = \frac{u_{char}^4}{\sum_{i=1}^{q} \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)^4 \cdot \frac{u^4(x_i)}{\nu_i}}, \tag{А.8}$$

где ν_i -число степеней свободы входной величины x_i

Приложение Б
(справочное)

Критерий Бартлетта

Б.1 Критерий используют для проверки гипотезы об однородности (равенстве) дисперсий. В данных рекомендациях этот критерий используют для проверки гипотезы о равенстве стандартных неопределенностей аттестованных значений и стандартных отклонений результатов измерений. Для этого по критерию Бартлетта сравнивают квадраты этих стандартных неопределенностей.

Б.2 Если имеется k ($k \geq 2$) СО со стандартными неопределенностями аттестованных значений: $u(A_1), u(A_2), ..., u(A_k)$, для каждой i-ой стандартной неопределенности известно её число степеней свободы ν_i ($\nu_i \geq 4$) и в общем случае значения этих стандартных неопределенностей различны, то можно проверить нуль-гипотезу

$$H_0 : u(A_1) = u(A_2) = ... = u(A_k) = u_0 . \qquad (Б.1)$$

Б.3 Для проверки гипотезы (Б.1) вычисляют:

- общее число степеней свободы

$$\nu = \sum_{i=1}^{k} \nu_i , \qquad (Б.2)$$

- средневзвешенный квадрат

$$u^2 = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{k} \nu_i \cdot u^2(A_i) , \qquad (Б.3)$$

- коэффициент

$$c = \frac{\sum_{i=1}^{k} \frac{1}{\nu_i} - \frac{1}{\nu}}{3 \cdot (k-1)} + 1 , \qquad (Б.4)$$

- статистику критерия

$$\chi'^2 = \frac{1}{c} \cdot \left[\nu \cdot \ln u^2 - \sum_{i=1}^{k} \nu_i \cdot \ln u^2(A_i) \right]. \qquad (Б.5)$$

Б.4 Сравнивают статистику χ'^2 с квантилью χ^2-распределения $\chi^2_{k-1;0,05}$ из таблицы Б.1. Если выполняется неравенство $\chi'^2 \le \chi^2_{k-1;0,05}$, то принимают гипотезу (Б.1) о равенстве стандартных неопределенностей. В этом случае в качестве стандартной неопределенности для всех аттестованных значений СО принимают средневзвешенную стандартную неопределенность

$$u = \sqrt{\frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{n} \nu_i \cdot u^2(A_i)} \qquad (Б.6)$$

Таблица Б.1 – Квантили χ^2- распределения

Количество СО, k	$\chi^2_{k-1;0,05}$	Количество СО, k	$\chi^2_{k-1;0,05}$	Количество СО, k	$\chi^2_{k-1;0,05}$
2	3,841	9	15,507	16	24,996
3	5,991	10	16,919	17	26,296
4	7,815	11	18,307	18	27,587
5	9,488	12	19,675	19	28,869
6	11,070	13	21,026	20	30,144
7	12,592	14	22,362	21	31,410
8	14,067	15	23,685	22	32,671

Б.3 Если статистика $\chi'^2 > \chi^2_{k-1;0,05}$, то имеется хотя бы одна пара стандартных неопределенностей u_i и u_j, различие между которыми статистически значимо.

Приложение В
(справочное)

Таблица квантилей F-распределения

Таблица В.1- Квантили F-распределения с ν_1 и ν_2 степенями свободы

ν_2 \ ν_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48
3	10,13	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,887	8,845	8,812	8,785	8,745	8,703	8,660	8,638	8,617	8,594	8,572
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803	5,774	5,746	5,717	5,688
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,772	4,735	4,678	4,619	4,558	4,527	4,496	4,464	4,431
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874	3,841	3,808	3,774	3,740
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445	3,410	3,376	3,340	3,304
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,500	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150	3,115	3,079	3,043	3,005
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,936	2,900	2,864	2,826	2,787
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,135	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774	2,737	2,700	2,661	2,621
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719	2,646	2,609	2,570	2,531	2,490
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544	2,505	2,466	2,426	2,384
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352	2,276	2,235	2,194	2,151	2,106
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269	2,191	2,150	2,107	2,063	2,017
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124	2,082	2,039	1,994	1,946
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,423	2,355	2,300	2,255	2,183	2,108	2,027	1,984	1,939	1,892	1,842
∞	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,334	2,266	2,211	2,165	2,092	2,015	1,932	1,887	1,841	1,792	1,740

gost.e-ecolog.ru