МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ
СТАНДАРТИЗАЦИИ

**РМГ
93—
2009**

Государственная система обеспечения единства измерений

ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о рекомендациях

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

2 ВНЕСЕНЫ Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТЫ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 11 ноября 2009 г. № 36-2009)

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
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минторгэкономразвития
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Ростехрегулирование
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2010 г. № 1001-ст рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 93—2009 введены в действие в качестве рекомендаций по метрологии Российской Федерации с 1 января 2012 г.

5 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Руководящие документы, рекомендации и правила», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящих рекомендаций соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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

© Стандартинформ, 2011

В Российской Федерации настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены 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 . . . 1
4 Метрологические характеристики стандартных образцов . . . 5
5 Источники неопределенности аттестованного значения стандартного образца . . . 5
6 Оценивание неопределенности от нестабильности . . . 5
6.1 Способы оценивания неопределенности от нестабильности . . . 5
6.2 Классическое исследование стабильности . . . 6
6.3 Изохронное исследование стабильности . . . 8
7 Оценивание неопределенности от неоднородности материала стандартного образца . . . 9
7.1 Общие требования к оцениванию неоднородности материала стандартного образца . . . 9
7.2 Оценивание неопределенности от неоднородности для дисперсных материалов . . . 9
7.3 Оценивание неопределенности от неоднородности для монолитных материалов . . . 11
8 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца . . . 13
8.1 Способы определения аттестованного значения стандартного образца . . . 13
8.2 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца при межлабораторном эксперименте . . . 13
8.3 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца по методике выполнения измерений в одной лаборатории . . . 19
9 Оценивание суммарной стандартной и расширенной неопределенности аттестованного значения стандартного образца . . . 23
Приложение А (обязательное) Метрологические характеристики стандартных образцов, способы нормирования и формы представления . . . 25
Приложение Б (справочное) Статистические таблицы . . . 27
Библиография . . . 28

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 — 2012—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.

Номенклатура метрологических характеристик СО, форма их представления и способы нормирования приведены в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.010—90* Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

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

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 пользовании 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 8.315, а также следующие термины с соответствующими определениями:

* Утратил силу на территории РФ. Действует ГОСТ Р 8.563—2009.

Издание официальное

3.1.1

неопределенность (измерения): Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

[Руководство по выражению неопределенности измерения [1], статья 2.2]

3.1.2

стандартная неопределенность *u*: Неопределенность результата измерений, выраженная в виде стандартного отклонения.

[Руководство по выражению неопределенности измерения [1], статья 2.3.1]

3.1.3

суммарная стандартная неопределенность u_c: Стандартная неопределенность результата измерений, полученного через значения других величин, равная положительному квадратному корню суммы членов, причем члены являются дисперсиями или ковариациями этих других величин, взвешенными в соответствии с зависимостью изменения результата измерений при изменении этих величин.

[Руководство по выражению неопределенности измерения [1], статья 2.3.4]

3.1.4

расширенная неопределенность *U*: Неопределенность, представляющая собой величину, определяющую интервал вокруг результата измерений, в пределах которого находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

[Руководство по выражению неопределенности измерения [1], статья 2.3.5]

3.1.5

коэффициент охвата *k*: Коэффициент, используемый как сомножитель суммарной стандартной неопределенности для получения расширенной неопределенности.

[Руководство по выражению неопределенности измерения [1], статья 2.3.6]

Примечания

1 Расширенную неопределенность U вычисляют исходя из суммарной стандартной неопределенности u_c и коэффициента охвата k по формуле

$$U = ku_c.$$

2 Выбор коэффициента k зависит от требуемого уровня достоверности. При доверительной вероятности $P = 0{,}95$ k равно 2.

3 Коэффициент охвата k необходимо указывать для того, чтобы можно было восстановить значение суммарной стандартной неопределенности измеряемой величины для использования в вычислениях суммарной стандартной неопределенности других величин, которые могут зависеть от этой величины.

3.1.6 **оценивание типа А:** Способ оценивания стандартной неопределенности, основанный на статистическом анализе серии наблюдений.

Примечание — Оценивание типа А стандартной неопределенности проводят по Руководству [1], подраздел 4.2.

3.1.7 **оценивание типа В:** Способ оценивания стандартной неопределенности, не основанный на статистическом анализе серии наблюдений.

Примечания

1 Оценивание типа В стандартной неопределенности проводят по Руководству [1], подраздел 4.3.

2 В данных рекомендациях при оценивании стандартной неопределенности величины типа В использованы только предположения относительно функции распределения этой величины.

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

3.1.9 **неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца:** Составляющая неопределенности аттестованного значения СО, обусловленная способом определения аттестованного значения стандартного образца.

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

3.1.10 **стандартная неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца:** Неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца, выраженная в виде стандартного отклонения.

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

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

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

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

3.1.15 **влияющие величины:** Величины, определяющие значение аттестуемой характеристики СО в использованной модели измерения, в число которых входят поправки, а также все иные величины, которые отражают другие источники изменчивости, вносящие существенную неопределенность в результат измерения.

3.1.16 **неопределенность аттестованного значения стандартного образца:** Параметр, характеризующий рассеяние значений, которые могут быть обоснованно приписаны аттестуемой характеристике СО.

3.1.17 **стандартная неопределенность аттестованного значения стандартного образца:** Неопределенность аттестованного значения СО, выраженная в виде стандартного отклонения.

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

3.1.19 **расширенная неопределенность аттестованного значения стандартного образца:** Неопределенность аттестованного значения СО, представляющая собой величину, определяющую интервал вокруг аттестованного значения СО, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны аттестуемой характеристике СО.

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

Примечание — В Руководстве [3], подраздел 5.3 использован термин «неэмпирические (рациональные) методы».

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

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

3.1.22

прецизионность: Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.
[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.12]

3.1.23

условия повторяемости: Условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.
[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.14]

3.1.24

повторяемость: Прецизионность в условиях повторяемости.
[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.13]

3.1.25

стандартное отклонение повторяемости: Стандартное отклонение результатов измерений (испытаний), полученных в условиях повторяемости.

[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.15]

3.1.26

условия воспроизводимости: Условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.18]

3.1.27

воспроизводимость: Прецизионность в условиях воспроизводимости.

[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.18]

3.1.28

стандартное отклонение воспроизводимости: Стандартное отклонение результатов измерений (или испытаний), полученных в условиях воспроизводимости.

[ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 [4], статья 3.19]

3.1.29 **стабильность стандартного образца:** Свойство материала СО, выражающееся в неизменности значений аттестованной характеристики СО во времени при соблюдении условий хранения и применения.

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

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

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

3.2 В настоящих рекомендациях использованы следующие обозначения:

A — аттестованное значение СО;

x_i — результат измерения значения аттестуемой характеристики стандартного образца;

y_i — оценка i-й влияющей величины;

u — стандартная неопределенность;

u_A — стандартная неопределенность при оценивании типа А;

u_B — стандартная неопределенность при оценивании типа В;

u_c — суммарная стандартная неопределенность;

k — коэффициент охвата;

P — доверительная вероятность;

$t_P(\nu)$ — квантиль распределения Стьюдента для доверительной вероятности P и числа степеней свободы ν;

p — число лабораторий, участвующих в межлабораторном эксперименте;

ν — число степеней свободы;

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

U_P — расширенная неопределенность для доверительной вероятности P;

$u_c(A)$ — суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения СО;

$U_P(A)$ — расширенная неопределенность аттестованного значения СО для доверительной вероятности P;

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

u_h — стандартная неопределенность от неоднородности СО;

u_{stab} — стандартная неопределенность от нестабильности СО;

σ_A — стандартное отклонение аттестованного значения СО;

Δ_A — граница погрешности аттестованного значения СО для доверительной вероятности P;

σ_{char} — стандартное отклонение от способа определения аттестованного значения СО;
σ_h — стандартное отклонение от неоднородности;
σ_{stab} — стандартное отклонение от нестабильности.

4 Метрологические характеристики стандартных образцов

4.1 При оценивании стандартной неопределенности измеряемой величины типа А по серии измерений и стандартного отклонения результатов измерений по этой же серии измерений получают одинаковые значения этих характеристик.

4.2 При оценивании стандартной неопределенности величины типа В и стандартных отклонений, исходя из одинаковых предположений относительно функции распределения величины, получают для этих характеристик одинаковые значения.

4.3 Исходя из положений 4.1 и 4.2 в рекомендации изложены алгоритмы оценивания стандартных неопределенностей аттестованного значения СО.

4.4 При необходимости перехода от стандартных неопределенностей аттестованного значения СО к характеристикам погрешности аттестованного значения СО используют соотношения, приведенные в таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Соотношения между неопределенностями и характеристиками погрешности аттестованного значения СО

Характеристика погрешности аттестованного значения СО	Неопределенность аттестованного значения СО
Стандартное отклонение аттестованного значения СО σ_A	Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения СО $u_c(A)$
Граница погрешности аттестованного значения СО для доверительной вероятности P Δ_A	Расширенная неопределенность аттестованного значения СО для доверительной вероятности P $U_P(A)$
Стандартное отклонение от способа определения аттестованного значения СО σ_{char}	Стандартная неопределенность от способа определения аттестованного значения СО u_{char}
Стандартное отклонение от неоднородности σ_h	Стандартная неопределенность от неоднородности u_h
Стандартное отклонение от нестабильности σ_{stab}	Стандартная неопределенность от нестабильности u_{stab}

5 Источники неопределенности аттестованного значения стандартного образца

5.1 Основными источниками неопределенности аттестованного значения СО являются:
- неоднородность материала СО (далее — неоднородность);
- нестабильность значений аттестуемой характеристики СО (далее — нестабильность);
- способ определения аттестованного значения СО.

5.2 На начальном этапе проводят анализ возможных влияний каждого источника неопределенности, указанного в 5.1, на значения аттестуемой характеристики СО.

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

$$u_c^2(A) = u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2. \quad (5.1)$$

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 является незначимым.

6 Оценивание неопределенности от нестабильности

6.1 Способы оценивания неопределенности от нестабильности

Оценивание неопределенности от нестабильности осуществляют в зависимости от условий проведения измерений двумя способами:
- классическое исследование стабильности согласно Руководству [2];
- изохронное исследование стабильности.

6.2 Классическое исследование стабильности

6.2.1 Измерения при исследовании стабильности проводят в условиях промежуточной прецизионности. Факторами, влияющими на расхождения результатов, в данном случае являются следующие:

а) время;

б) градуировка оборудования;

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») $\sigma_{I(T)}$.

6.2.2 Для оценивания неопределенности от нестабильности СО используют методики выполнения измерений (МВИ), аттестованные в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010. Рекомендуется использовать МВИ 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

$$\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{\text{доп}}} \le 2, \tag{6.1}$$

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

6.2.3 Продолжительность исследования стабильности τ должна быть более половины предполагаемого срока годности экземпляра СО.

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

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

6.2.5 Число измерений n определяют по таблице 6.1 с учетом предварительно вычисленного значения отношения $\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{\text{доп}}}$.

Таблица 6.1 — Минимальное число измерений при исследовании стабильности СО

$\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{\text{доп}}}$	Минимальное число измерений	$\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{\text{доп}}}$	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.

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

$$d_i = x_i - x_1, \tag{6.2}$$

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

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

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

$$D_i = \alpha d_i + (1 - \alpha) D_{i-1}, \quad (6.3)$$

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 $\frac{\sigma_{I(T)}}{U_{доп}}$ по таблице 6.2.

Таблица 6.2 — 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

6.2.8 Результаты контроля стабильности записывают в форме, приведенной в таблице 6.3.

Таблица 6.3 — 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	R_3
...	...	...	...	...	...
n	D_n	αd_n	$(1 - \alpha)\, D_{n-1}$	D_n	R_n

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

$$R_i = |D_i - D_{i-1}| \quad (6.4)$$

и вписывают полученные значения в графу «R_i» таблицы 6.3.

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

$$\overline{R} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=2}^{n} R_i. \quad (6.5)$$

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

$$D = at, \quad (6.6)$$

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

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

$$D_i = at_i + \varepsilon_i, \quad (6.7)$$

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

6.2.11 Определяют коэффициент a в уравнении (6.7) по полученным значениям D_i методом наименьших квадратов по формуле

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} D_i t_i}{\sum_{i=1}^{n} t_i^2}. \quad (6.8)$$

6.2.12 Определяют стандартное отклонение s_a коэффициента a по формуле

$$s_a = \frac{s_D}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} t_i^2}}, \quad (6.9)$$

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

$$s_D = 0{,}89\,\overline{R}. \quad (6.10)$$

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

$$u_{stab} = s_a t. \quad (6.11)$$

Число степеней свободы для u_{stab} оценивают по формуле

$$\nu_{stab} = n - 1. \quad (6.12)$$

6.2.14 Проверяют гипотезу об отсутствии тренда

$$H_0{:}a = 0. \quad (6.13)$$

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

$$\hat{t} = \frac{a}{s_a}. \quad (6.14)$$

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

$$\hat{t} \le t_{0,95}\,(n-1) \quad (6.15)$$

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 (6.11).

6.3 Изохронное исследование стабильности

6.3.1 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.

6.3.2 Материал СО, отобранный для исследования стабильности, разделяют на две части. Одну из этих частей хранят в предполагаемых условиях хранения СО, другую — при повышенной температуре. При фиксированных значениях температуры хранения продолжительность исследования стабильности τ оценивают по формуле

$$\tau = \frac{T}{\frac{t_1 - t_0}{2^{10}}}, \quad (6.16)$$

где T — предполагаемый срок годности экземпляра СО;

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

6.3.3 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-й момент времени

$$d_i = x_{1i} - x_{0i}. \tag{6.17}$$

6.3.4 После проведения всех измерений оценивают стандартное отклонение повторяемости s_r по формуле

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{d_i^2}{2}}. \tag{6.18}$$

6.3.5 Предполагают (аналогично классическому методу исследования стабильности по 6.2.10), что разность результатов d_i в момент времени t_i можно представить в виде линейной зависимости

$$d_i = at_i + \varepsilon_i. \tag{6.19}$$

6.3.6 Определяют коэффициент a в уравнении (6.19) по полученным значениям d_i методом наименьших квадратов по формуле

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} d_i t_i}{\sum_{i=1}^{n} t_i^2}. \tag{6.20}$$

6.3.7 Определяют стандартное отклонение s_a коэффициента a по формуле

$$s_a = \frac{s_r}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} t_i^2}}. \tag{6.21}$$

6.3.8 Стандартную неопределенность от нестабильности u_{stab} в момент времени t и число степеней свободы ν_{stab} оценивают по формулам (6.11) и (6.12).

6.3.9 Гипотезу об отсутствии тренда H_0 проверяют в соответствии с требованиями 6.2.14.

7 Оценивание неопределенности от неоднородности материала стандартного образца

7.1 Общие требования к оцениванию неоднородности материала стандартного образца

Общие требования к оцениванию неоднородности материала СО приведены в ГОСТ 8.531.

7.2 Оценивание неопределенности от неоднородности для дисперсных материалов

7.2.1 Для оценивания неоднородности материала СО от всей массы материала СО случайным образом отбирают N проб массой M_0 каждая. Отбор проб проводят после приготовления материала СО. Масса каждой пробы M_0 должна быть достаточной для проведения измерений в соответствии с применяемой МВИ.

Для определения числа отбираемых проб рассчитывают отношение Q по формуле

$$Q = \frac{U_{доп}}{S_{МВИ}}, \tag{7.1}$$

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

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

7.2.2 Число отбираемых проб N при фиксированном числе многократных измерений J находят по таблице 7.1 для значения Q, определенного в соответствии с требованиями 7.1

Таблица 7.1 — 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	—	—
» 2,1 » 3,0	31	18	13	12	—	—	—
» 3,0 » 4,2	19	12	11	—	—	—	—
Св. 4,2	12	—	—	—	—	—	—

7.2.3 В каждой из N проб J раз измеряют значение аттестуемой характеристики. Измерения выполняют либо в одной пробе массой M_0 неразрушающим методом, либо в растворе пробы, обеспечивающим ее однородность.

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

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

$$\overline{X} = \frac{\sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{J} X_{nj}}{NJ}, \tag{7.2}$$

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

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

$$\overline{X}_n = \frac{\sum_{J=1}^{J} X_{nj}}{J}. \tag{7.3}$$

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

$$SS_e = \sum_{n=1}^{N}\sum_{j=1}^{J}(X_{nj} - \overline{X}_n)^2 \tag{7.4}$$

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

$$SS_н = J\sum_{n=1}^{N}(\overline{X}_n - \overline{X})^2. \tag{7.5}$$

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

$$\overline{SS}_e = \frac{SS_e}{[N(J-1)]} \tag{7.6}$$

и между пробами

$$\overline{SS}_н = \frac{SS_н}{N-1}. \tag{7.7}$$

Стандартную неопределенность от неоднородности оценивают по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{(\overline{SS}_н - \overline{SS}_e)}{J}\cdot\frac{M_0}{M}}. \tag{7.8}$$

Если $\overline{SS}_i < \overline{SS}_e$, то

$$u_h = \frac{1}{3}\sqrt{\overline{SS}_e \cdot \frac{M_0}{M}}, \qquad (7.9)$$

где M — масса наименьшей представительной пробы СО.

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

7.3 Оценивание неопределенности от неоднородности для монолитных материалов

7.3.1 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.

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

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

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

7.3.5 После проведения измерений разрезают каждый экземпляр СО по плоскости, параллельной проанализированной 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 7.3.4.

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

- сумму всех результатов S_1

$$S_1 = \sum_{i=1}^{K}\sum_{j=1}^{2}\sum_{n=1}^{2} x_{ijn}, \qquad (7.10)$$

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

$$S_2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{K}\sum_{j=1}^{2}\left(\sum_{n=1}^{2} x_{ijn}\right)^2, \qquad (7.11)$$

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

$$S_3 = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{K}\left(\sum_{j=1}^{2}\sum_{n=1}^{2} x_{ijn}\right)^2, \qquad (7.12)$$

- сумму квадратов всех результатов S_4

$$S_4 = \sum_{i=1}^{K}\sum_{j=1}^{2}\sum_{n=1}^{2} x_{ijn}^2, \qquad (7.13)$$

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 (7.10)—(7.13), вычисляют следующие суммы квадратов отклонений:

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

$$SSBL = S_3 - \frac{S_1^2}{4K}, \quad (7.14)$$

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

$$SSBB = S_2 - S_3, \quad (7.15)$$

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

$$SSW = S_4 - S_2, \quad (7.16)$$

- результатов измерений от среднего значения всех результатов *SST*

$$SST = S_4 - \frac{S_1^2}{4K}. \quad (7.17)$$

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

$$SSBL + SSBB + SSW = SST. \quad (7.18)$$

В том случае, если суммы квадратов удовлетворяют уравнению (7.18), вычисляют средние квадраты по соответствующим суммам квадратов отклонений, вычисленных по формулам (7.19)—(7.21):

$$MSBL = \frac{SSBL}{K-1}, \quad (7.19)$$

$$MSBB = \frac{SSBB}{K}, \quad (7.20)$$

$$MSW = \frac{SSW}{2K} \quad (7.21)$$

и стандартное отклонение повторяемости результатов измерений

$$S_м = \sqrt{MSW}. \quad (7.22)$$

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

7.3.7 По средним квадратам, вычисленным по формулам (7.19)—(7.21), оценивают дисперсию внутриэкземплярной неоднородности $\overline{SS}_п$ и дисперсию межэкземплярной неоднородности $\overline{SS}_{мак}$ по формулам

$$\overline{SS}_п = \frac{MSBB - MSW}{2}, \quad (7.23)$$

$$\overline{SS}_{мак} = \frac{MSBL - MSBB}{4}. \quad (7.24)$$

7.3.8 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 7.2. В таблице 7.2 буквой *n* обозначено число измерений для воспроизведения аттестованного значения СО локальным (оптико-эмиссионным) методом.

Таблица 7.2 — Оценки стандартных отклонений $S_{МАК}$ и $S_{МИК}$ при различных соотношениях между средними квадратами *MSW, MSBB, MSBL*

Соотношение между средними квадратами	Метод измерений			
	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	$\sqrt{SS_{МАК}}$	$S_М$	$\sqrt{SS_{МАК}}$	$\frac{S_М}{\sqrt{n}}$
MSW< MSBB; MSBB> MSBL	0	$\sqrt{SS_П}$	0	$\sqrt{SS_П + \frac{S_М^2}{n}}$
MSW<MSBB<MSBL	$\sqrt{SS_{МАК}}$	$\sqrt{SS_П}$	$\sqrt{SS_{МАК}}$	$\sqrt{SS_П + \frac{S_М^2}{n}}$

7.3.9 Вычисление стандартной неопределенности от неоднородности проводят по формуле

$$u_h = \sqrt{S_{МАК}^2 + S_{МИК}^2}. \quad (7.25)$$

Число степеней свободы ν_h стандартной неопределенности u_h в зависимости от соотношений между средними квадратами *MSW, MSBB* и *MSBL* определяют по таблице 7.3.

Таблица 7.3 — Число степеней свободы при различных соотношениях между средними квадратами *MSW, MSBB, MSBL*

Соотношение между средними квадратами	Число степеней свободы ν_h
MSW>MSBB>MSBL	$2K$
MSW> MSBB; MSBB< MSBL	$K-1$
MSW< MSBB; MSBB> MSBL	K
MSW<MSBB<MSBL	K

8 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца

8.1 Способы определения аттестованного значения стандартного образца

Алгоритм оценивания неопределенности от способа определения аттестованного значения СО зависит от способа определения аттестованного значения СО. Существуют следующие способы определения 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 МВИ, аттестованной в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010;
- по процедуре приготовления.

8.2 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца при межлабораторном эксперименте

8.2.1 Виды методик выполнения измерений

Методики выполнения измерений, применяемые для измерения значения аттестуемой характеристики стандартного образца, разделяют на рациональные и эмпирические в соответствии с Руководством [2].

Измерения значения аттестуемой характеристики стандартного образца при проведении межлабораторного эксперимента обычно проводят либо с использованием нескольких рациональных МВИ, либо с использованием одной и той же эмпирической МВИ во всех лабораториях. Для оценивания неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца, предусматривающего применение эмпирических или рациональных МВИ, используют разные алгоритмы.

8.2.2 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения при применении эмпирических методик

8.2.2.1 Применяемая МВИ 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 дальнейшем могут быть получены по результатам межлабораторного эксперимента по алгоритму, изложенному в [6].

8.2.2.2 Межлабораторный эксперимент проводят с привлечением лабораторий, имеющих опыт использования применяемой МВИ.

Оптимальное число лабораторий p для получения достоверной оценки неопределенности от способа определения аттестованного значения должно быть от 10 до 15.

8.2.2.3 Каждая i-я лаборатория выполняет по МВИ в условиях повторяемости n измерений (число измерений $n \leq 4$). Протокол с результатами всех измерений ($\widetilde{o}_{i1}$, ... , x_{in}) в условиях повторяемости лаборатория направляет разработчику СО.

8.2.2.4 Разработчик СО оценивает приемлемость результатов по [7].

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

$$\Theta_i = x_{i\max} - x_{i\min}, \tag{8.1}$$

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

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

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\,\sigma_r, \tag{8.2}$$

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

При выполнении неравенства

$$\Theta_i \leq CR_{0,95}(n) \tag{8.3}$$

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

8.2.2.5 Все результаты измерений, оставленные после отбраковки по 8.2.2.4, обрабатывают следующим образом. Вычисляют:

- по результатам измерений каждой i-й лаборатории среднее значение $\bar{x}_i$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} x_{ij}; \tag{8.4}$$

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

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} \bar{x}_i; \tag{8.5}$$

- стандартное отклонение повторяемости в i-й лаборатории s_i

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{j=1}^{n}(x_{ij} - \bar{x}_i)^2}; \tag{8.6}$$

- стандартное отклонение повторяемости s_r

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} s_i^2}; \tag{8.7}$$

- межлабораторную дисперсию s_L^2

$$s_L^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 - \frac{s_r^2}{n}. \quad (8.8)$$

В случае, если по уравнению (8.8) получено отрицательное значение s_L^2, то принимают $s_L^2 = 0$.

8.2.2.6 По стандартным отклонениям воспроизводимости σ_R и повторяемости σ_r, приписанным данной МВИ, определяют межлабораторную дисперсию σ_L^2

$$\sigma_L^2 = \sigma_R^2 - \sigma_r^2. \quad (8.9)$$

8.2.2.7 Сравнивают оценку межлабораторной дисперсии s_L^2 с дисперсией σ_L^2 по критерию хи-квадрат, описываемому неравенством

$$\frac{ns_L^2 + s_r^2}{n\sigma_L^2 + \sigma_r^2} \le \frac{\chi^2_{0,95}(\nu)}{\nu}, \quad (8.10)$$

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

Если неравенство (8.10) выполнено, то межлабораторная дисперсия s_L^2 является приемлемой. Результаты измерений всех лабораторий в этом случае можно использовать для оценивания аттестованного значения СО и стандартной неопределенности от способа определения аттестованного значения СО в соответствии с требованиями 8.2.2.8.

Если неравенство (8.10) не выполнено, то межлабораторная дисперсия s_L^2 является неприемлемой вследствие плохой воспроизводимости МВИ в одной или нескольких лабораториях. Оценивание аттестованного значения СО и стандартной неопределенности u_{char} в этом случае проводят в соответствии с требованиями 8.2.2.9.

8.2.2.8 Аттестованное значение СО оценивают как среднее арифметическое значение всех результатов, вычисленных по формуле (8.5)

$$A = \bar{\bar{x}}. \quad (8.11)$$

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

$$u_{char} = \sqrt{\frac{s_L^2}{p} + \frac{s_r^2}{p^2 n}}. \quad (8.12)$$

8.2.2.9 При невыполнении условия (8.10) аттестованное значение СО вычисляют как среднее взвешенное средних результатов измерений, полученных в лабораториях, по формуле

$$A = \frac{1}{W}\sum_{i=1}^{p} w_i \bar{x}_i, \quad (8.13)$$

где W — сумма весовых коэффициентов w_i.

Весовые коэффициенты вычисляют следующим образом:

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

$$\bar{x}_{(1)} \le \bar{x}_{(2)} \ldots \le \bar{x}_{(i)} \le \ldots \le \bar{x}_{(p)}, \quad (8.14)$$

где *(i)* — номер результата в ряду по возрастанию,

(p) — общее число результатов измерений;

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

$$\tilde{x} = \text{med}\{\bar{x}_i\} = \begin{cases} \bar{x}_{((p+1)/2)} & \text{— для нечетных } p, \\ (\bar{x}_{(p/2)} + \bar{x}_{((p/2)+1)})/2 & \text{— для четных } p; \end{cases} \quad (8.15)$$

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

$$d0_i = |\bar{x}_{(i)} - \tilde{x}|; \quad (8.16)$$

- вычисляют медиану абсолютных ненулевых отклонений по формуле

$$MAD0 = \text{med}\{d0_i\}, \quad (8.17)$$

где med$\{d0_i\}$ вычисляют в зависимости от числа ненулевых значений $d0_i$ по формуле (8.15);

- для каждого результата $\bar{x}_{(i)}$ вычисляют нормированное отклонение U_i от медианы по формуле

$$U_i = \frac{d0_i}{5{,}2MAD0}, \quad (8.18)$$

где величины $d0_i$ и $MAD0$ вычислены по формулам (8.16) и (8.17);

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

$$w_i = \begin{cases} (1-U_i^2)^2 & \text{— для } U_i < 1, \\ 0 & \text{— для } U_i \geq 1. \end{cases} \quad (8.19)$$

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

$$d2_i = |\bar{x}_{(i)} - A| \quad (8.20)$$

и медиану абсолютных ненулевых отклонений $MAD2$ по формуле

$$MAD2 = \text{med}\{d2_i\}, \quad (8.21)$$

где med$\{d2_i\}$ вычисляет в зависимости от числа ненулевых значений $d2_i$ по формуле (8.15).

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

$$u_{char} = 1{,}48MAD2. \quad (8.22)$$

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

8.2.3 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения СО при применении рациональных методик

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

Предполагают, что каждая j-я МВИ 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).

8.2.3.2 Разработчик СО оценивает приемлемость результатов в условиях повторяемости по процедуре, приведенной в 8.2.2.3.

8.2.3.3 Для каждой j-й МВИ вычисляют:

- среднее значение $\bar{x}_{ji}$, полученное в i-й лаборатории по j-й МВИ по формуле

$$\bar{x}_{ji} = \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n} x_{jik}, \quad (8.23)$$

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

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

$$\overline{\overline{x}}_j = \frac{1}{p_j}\sum_{i=1}^{p_j}\overline{x}_{ji}, \tag{8.24}$$

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

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

$$s_{ji} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}(x_{jik} - \overline{x}_{ji})^2}; \tag{8.25}$$

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

$$s_{rj} = \sqrt{\frac{1}{p_j}\sum_{i=1}^{p_j} s_{ji}^{\,2}}; \tag{8.26}$$

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

$$s_{Lj}^2 = \frac{1}{p_j - 1}\sum_{i=1}^{p_j}(\overline{x}_{ji} - \overline{\overline{x}}_j)^2 - \frac{s_{rj}^2}{n}. \tag{8.27}$$

В случае, если по уравнению (8.27) получено отрицательное значение s_{Lj}^2, то принимают s_{Lj}^2 равным 0.

8.2.3.4 По характеристикам прецизионности, приписанным j-й МВИ, вычисляют межлабораторную дисперсию σ_{Lj}^2

$$\sigma_{Lj}^2 = \sigma_{Rj}^2 - \sigma_{rj}^2. \tag{8.28}$$

8.2.3.5 Сравнивают оценку межлабораторной дисперсии s_{Lj}^2 с дисперсией σ_L^2 по критерию хи-квадрат, описываемому неравенством

$$\frac{ns_{Lj}^2 + s_{rj}^2}{n\sigma_{Lj}^2 + \sigma_{rj}^2} \le \frac{\chi_{0,95}^2(\nu)}{\nu}, \tag{8.29}$$

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

8.2.3.6 При выполнении неравенства (8.29) межлабораторная дисперсия s_{Lj}^2 является приемлемой. Результаты всех лабораторий в этом случае используют для оценивания аттестованного значения СО и стандартной неопределенности способа.

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

$$u(\overline{\overline{x}}_j) = \sqrt{\frac{s_{Lj}^2}{p_j} + \frac{s_{rj}^2}{p_j^2 n} + \sigma_c^2}. \tag{8.30}$$

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

Если неравенство (8.29) не выполнено, то межлабораторная дисперсия s_{Lj}^2 является неприемлемой вследствие недостаточной воспроизводимости результатов измерений, полученных по j-й МВИ 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 8.2.2.4;

б) забраковать все результаты при их небольшом числе.

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

- располагают все средние значения результатов измерений, полученных по МВИ, по возрастанию

$$\bar{\bar{x}}_{(1)} \le \bar{\bar{x}}_{(2)} \le \ldots \le \bar{\bar{x}}_{(q)}, \tag{8.31}$$

- вычисляют отношение

$$\hat{t} = \frac{\bar{\bar{x}}_{(q)} - \bar{\bar{x}}_{(1)}}{\sqrt{u^2(\bar{\bar{x}}_{(q)}) + u^2(\bar{\bar{x}}_{(1)})}}, \tag{8.32}$$

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

$$\hat{t} \le t_{0,95}(\nu), \tag{8.33}$$

где ν оценивают по формуле

$$\nu = \frac{[u^2(\bar{\bar{x}}_q) + u^2(\bar{\bar{x}}_1)]^2}{\dfrac{u^4(\bar{\bar{x}}_q)}{\nu_q} + \dfrac{u^4(\bar{\bar{x}}_1)}{\nu_1}}. \tag{8.34}$$

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

8.2.3.8 При выполнении неравенства (8.33) для оценивания аттестованного значения СО принимают результаты, полученные по всем МВИ.

При невыполнении неравенства (8.33) проводят проверку совместимости средних значений по 8.2.3.7 после исключения из ряда (8.32) $\bar{\bar{x}}_{(1)}$ или $\bar{\bar{x}}_{(q)}$.

8.2.3.9 В случае принятия положительного решения в соответствии с 8.2.3.7 аттестованное значение оценивают следующим образом:

- вычисляют для среднего значения результата j-й МВИ вес по формуле

$$W_j = \frac{1}{u^2(\bar{\bar{x}}_j)} \tag{8.35}$$

и сумму весов по формуле

$$W = \sum_{j=1}^{q} w_j. \tag{8.36}$$

Аттестованное значение СО A вычисляют как средневзвешенное значение по формуле

$$A = \frac{1}{W}\sum_{j=1}^{q} w_j \bar{\bar{x}}_j. \tag{8.37}$$

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

$$u_{char} = \frac{1}{\sqrt{W}}. \tag{8.38}$$

Определяют число степеней свободы ν_{char}

$$\nu_{char} = \frac{W^2}{\sum\limits_{j=1}^{q} \dfrac{w_j^2}{\nu_j}}. \tag{8.39}$$

8.3 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца по методике выполнения измерений в одной лаборатории

8.3.1 Способы определения аттестованного значения стандартного образца в одной лаборатории

В соответствии с перечислением, приведенным в 8.1, применяют три способа определения аттестованного значения СО в одной лаборатории:

- с использованием эталона;
- с использованием МВИ, аттестованной по ГОСТ 8.010;
- в соответствии с процедурой приготовления.

8.3.2 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца по результатам измерений, полученных с помощью эталона

8.3.2.1 Эталоны, используемые для определения 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.

8.3.2.2 При выборе конкретных эталонов для определения аттестованных значений СО в общем случае следует руководствоваться отношениями

$$U(\theta) \le U_{\text{доп}}; \ \sigma_r \le 1{,}2U_{\text{доп}}, \tag{8.40}$$

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

8.3.2.3 Измерения при определении аттестованного значения СО проводят согласно правилам выполнения измерений на эталоне или МВИ, рекомендуемой разработчиком СО и учитывающей правила применения соответствующего эталона.

8.3.2.4 Для СО монолитных или дисперсных материалов предварительно оценивают стандартную неопределенность от неоднородности u_h в соответствии с требованиями раздела 7. При поэкземплярной аттестации СО стандартную неопределенность от неоднородности не оценивают и в дальнейших расчетах принимают u_h равным 0.

8.3.2.5 Общее число измерений J, необходимых для оценки аттестованного значения СО методом многократных наблюдений, определяют следующим образом. Вычисляют:

- допускаемое значение стандартного отклонения среднего значения результатов в условиях повторяемости $s_{\text{доп}}$ по формуле

$$s_{\text{доп}} = \sqrt{\frac{U_{\text{доп}}^2}{4} - \frac{U^2(\theta)}{k^2} - u_h^2}; \tag{8.41}$$

- значения величин ξ и η

$$\xi = \frac{U(\theta)}{2s_{\text{доп}}}, \ \eta = \frac{\sigma_r}{2s_{\text{доп}}}; \tag{8.42}$$

- определяют число измерений J по таблице 8.1 в зависимости от значений величин ξ и η

Таблица 8.1 — Число наблюдений J при определении аттестованного значения СО методом многократных наблюдений

η	ξ							
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,2	3	3	3	3	3	3	3	4
0,3	3	3	3	3	3	4	4	4
0,4	3	4	4	4	4	4	5	9
0,5	3	4	4	4	4	5	6	12
0,6	4	4	4	4	4	6	8	15
0,7	4	5	5	6	6	7	9	20
0,8	4	5	5	6	6	9	11	26

Окончание таблицы 8.1

η	ξ							
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,9	5	5	6	7	8	10	14	33
1,0	6	7	8	9	10	11	15	41
1,10	8	8	9	9	10	13	17	49
1,20	9	9	9	10	12	15	20	58

8.3.2.6 Аттестованное значение СО и стандартную неопределенность u_{char} СО оценивают следующим образом:

- получают в условиях повторяемости результаты n измерений $x_1, \ldots, x_n$, где $n \geq J$;
- вычисляют среднее значение результатов измерений $\overline{x}$ и их стандартное отклонение s по формулам

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i, \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2}; \tag{8.43}$$

- сравнивают полученное значение стандартного отклонения со стандартным отклонением повторяемости по критерию хи-квадрат по неравенству

$$\frac{s^2}{\sigma_r^2} \leq \frac{\chi^2_{0,95}(\nu)}{\nu}, \tag{8.44}$$

где $\nu = n - 1$;

$\chi^2_{0,95}(\nu)$ — квантиль χ^2 распределения с ν степенями свободы, значения которого приведены в таблице Б.1 приложения Б;

- если неравенство (8.44) выполняется, то аттестованное значение СО вычисляют как среднее значение результатов измерений

$$A = \overline{x} \tag{8.45}$$

и стандартную неопределенность от способа определения аттестованного значения СО вычисляют по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\frac{s^2}{n-1} + \frac{U^2(\theta)}{k^2}}. \tag{8.46}$$

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

$$\nu_{char} = n - 1. \tag{8.47}$$

8.3.2.7 При невыполнении неравенства (8.44) полученные результаты измерений бракуют и повторяют процедуру, указанную в 8.3.2.6.

8.3.3 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца по результатам измерений с использованием аттестованной методики выполнения измерений

8.3.3.1 Для установления аттестованного значения СО может быть использована МВИ с известными неопределенностями. Предварительно в процессе аттестации МВИ определяют стандартную неопределенность повторяемости σ_r, стандартную неопределенность систематического смещения результатов измерений σ_J, полученных по МВИ для данной лаборатории, и стандартную неопределенность промежуточной прецизионности $\sigma_{I()}$ (в скобках указывают идентификацию промежуточной ситуации в соответствии с [5]).

Составляющими систематического смещения могут быть систематическое смещение результатов МВИ 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 МВИ с изменением всех вышеперечисленных факторов.

8.3.3.2 Измерения для определения 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 n измерений 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

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_{ji}; \tag{8.48}$$

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

$$s_{rj} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_{ji} - \bar{x}_j)^2}; \tag{8.49}$$

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

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{z}\sum_{j=1}^{z} s_{rj}^2}; \tag{8.50}$$

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

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{z}\sum_{j=1}^{z}\bar{x}_j, \tag{8.51}$$

где z — число уровней промежуточной прецизионности;

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

$$s_{I(0)} = \sqrt{\frac{1}{z-1}\sum_{j=1}^{z}(\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2 - \frac{s_r^2}{n}}. \tag{8.52}$$

8.3.3.3 Сравнивают оценку стандартного отклонения повторяемости s_r МВИ со стандартным отклонением повторяемости σ_r по критерию хи-квадрат, проверяя выполнение неравенства

$$\frac{s_r^2}{\sigma_r^2} \le \frac{\chi^2_{0,95}(\nu)}{\nu}, \tag{8.53}$$

где ν — число степеней свободы, $\nu = p(n-1)$;

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

При выполнении неравенства (8.53) 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 набольшими значениями стандартной неопределенности повторяемости и исключают результаты измерений, полученные на этих уровнях. При необходимости проводят дополнительные измерения.

8.3.3.4 Сравнивают оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности $s_{I(0)}$ и стандартное отклонение промежуточной прецизионности $\sigma_{I(0)}$ по критерию хи-квадрат, описываемому неравенством

$$\frac{s^2_{I(0)} - \left(1 - \frac{1}{n}\right)s^2_r}{\sigma^2_{I(0)} - \left(1 - \frac{1}{n}\right)\sigma^2_r} \le \frac{\chi^2_{0,95}(\nu)}{\nu}, \tag{8.54}$$

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

8.3.3.5 При выполнении неравенства (8.54) стандартное отклонение $s_{I(0)}$ является приемлемым и результаты измерений на всех уровнях используют для оценивания аттестованного значения СО и стандартной неопределенности от способа определения аттестованного значения СО.

При невыполнении неравенства (8.54) 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 национального стандарта [6]) и повторить процедуру проверки приемлемости результатов в соответствии 8.2.3.3 – 8.2.4;

б) забраковать все результаты при их малом числе.

8.3.3.6 При выполнении неравенства (8.54) аттестованное значение СО A вычисляют как среднее арифметическое по всем результатам измерений $\bar{\bar{x}}$ по формуле (8.51)

$$A = \bar{\bar{x}}. \tag{8.55}$$

Стандартную неопределенность от способа определения аттестованного значения СО определяют по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sigma^2_J + \frac{s^2_{I(0)}}{p} + \frac{s^2_r}{p^2 n}}. \tag{8.56}$$

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

$$\nu_{char} = \frac{u^4_{char}}{\frac{\sigma^4_J}{\nu_J} + \frac{s^4_{I(0)}}{p^2(p-1)} + \frac{s^4_r}{p^4 n^2 p(n-1)}}, \tag{8.57}$$

где ν_J — число степеней свободы стандартного отклонения σ_j.

8.3.4 Оценивание неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца по результатам косвенных измерений

8.3.4.1 Результаты косвенных измерений используют при определении аттестованного значения стандартного образца по процедуре приготовления. В соответствии с этим способом используют при оценивании аттестованного значения СО оценки влияющих величин y_i, а при оценивании стандартной неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца — оценки стандартных неопределенностей влияющих величин $u(y_i)$

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

$$\tilde{A} = f(y_1, y_2, \ldots, y_n), \tag{8.58}$$

а аттестованное значение стандартного образца A оценивают по оценкам значений влияющих величин y_i, используя зависимость (8.58)

$$A = f(y_1, y_2, \dots, y_n). \tag{8.59}$$

8.3.4.3 Стандартную неопределенность способа u_{char} оценивают по стандартным неопределенностям влияющих величин и их коэффициентам корреляции по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^2 u^2(y_i) + 2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{\partial f}{\partial y_i}\frac{\partial f}{\partial y_j} r(y_i, y_j)u(y_i)u(y_j)}, \tag{8.60}$$

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

В случае статистической независимости влияющих величин значение неопределенности от способа вычисляют по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^2 u^2(y_i)}. \tag{8.61}$$

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

$$\nu_{char} = \frac{u_{char}^4}{\sum_{i=1}^{n}\frac{u^4(y_i)}{\nu_i}\left(\frac{\partial f}{\partial y_i}\right)^4}. \tag{8.62}$$

8.3.4.4 Степени свободы влияющих величин вычисляют следующими способами:

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

$$\nu_i = n_i - k, \tag{8.63}$$

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 $\nu_i = n_i - 1$;

- если неопределенность влияющей величины y_i оценена иным способом без проведения статистического анализа серии измерений (оценивание типа В), то число степеней свободы устанавливают по имеющейся информации о неопределенности оценки стандартной неопределенности. В общем случае согласно [1] ν_i можно вычислить по формуле

$$\nu_i \approx \frac{1}{2}\left[\frac{\hat{u}(u(y_i))}{u(y_i)}\right]^{-2}; \tag{8.64}$$

- если известно, что влияющая величина с вероятностью, равной единице, принимает значения в известном интервале и оценивание типа В 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 $u_{char}(A)$ по формуле (8.62) имеет вид

$$\frac{u^4(y_i)}{\nu_i} = 0.$$

9 Оценивание суммарной стандартной и расширенной неопределенности аттестованного значения стандартного образца

9.1 Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО $u_c(A)$ вычисляют по формуле

$$u_c(A) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}, \tag{9.1}$$

где составляющие u_{char}, u_h и u_{stab} вычислены по формулам, приведенным в разделах 6—8.

Число эффективных степеней свободы суммарной стандартной неопределенности $u_c(A)$ вычисляют по формуле

$$u_c(A) = \frac{u_c^4(A)}{\frac{u_{char}^4}{\nu_{char}} + \frac{u_h^4}{\nu_h} + \frac{u_{stab}^4}{\nu_{stab}}}. \qquad (9.2)$$

9.2 Расширенную неопределенность аттестованного значения СО $U_P(A)$ для доверительной вероятности P вычисляют по формуле

$$U_P(A) = t_p(\nu_c)u_c(A), \qquad (9.3)$$

где $t_p(\nu_c)$ — квантиль распределения Стьюдента с числом степеней свободы ν_c при доверительной вероятности P. Значения квантилей распределения Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведены в таблице Б.2 приложения Б.

Приложение А
(обязательное)

Метрологические характеристики стандартных образцов, способы нормирования и формы представления

А.1 Метрологические характеристики стандартных образцов

А.1.1 Стандартные образцы имеют следующие метрологические характеристики:

1) Аттестованное значение СО — A;

2) Характеристики погрешности аттестованного значения СО:

- стандартное отклонение аттестованного значения СО — σ_A;
- граница погрешности аттестованного значения СО для доверительной вероятности P — Δ_A.

3) Составляющие стандартного отклонения аттестованного значения СО:

- стандартное отклонение от способа определения аттестованного значения стандартного образца — σ_{char};
- стандартное отклонение от неоднородности — σ_h;
- стандартное отклонение от нестабильности — σ_{stab}.

4) Неопределенность аттестованного значения СО:

- суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения СО — $u_c(A)$;
- расширенная неопределенность аттестованного значения СО для доверительной вероятности P — $U_P(A)$.

5) Составляющие суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО:

- стандартная неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца — u_{char};
- стандартная неопределенность от неоднородности — u_h;
- стандартная неопределенность от нестабильности — u_{stab}.

А.1.2 Аттестованное значение СО и характеристику погрешности аттестованного значения СО или неопределенность аттестованного значения СО нормируют и оценивают для всех аттестуемых характеристик СО.

А.1.3 Необходимость нормирования и оценивания составляющих стандартного отклонения аттестованного значения СО или суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО в зависимости от специфики разрабатываемого СО определяют в техническом задании на разработку СО.

А.2 Способы нормирования метрологических характеристик стандартных образцов

А.2.1 Нормирование значений аттестуемой характеристики стандартного образца

Значения аттестуемой характеристики СО нормируют путем установления интервала, в котором должно находиться аттестованное значение любого экземпляра СО данного типа, либо путем указания номинального значения и допускаемых отклонений от него.

Примечание — Диапазон допускаемых значений устанавливает ограничения на разброс аттестованных значении отдельных экземпляров СО, отнесенных к данному типу.

А.2.2 Нормирование характеристик погрешности аттестованного значения стандартного образца

А.2.2.1 Характеристики погрешности аттестованного значения СО нормируют путем установления:

- предельного допускаемого значения стандартного отклонения σ_A для данного типа СО;
- допускаемого значения границ доверительного интервала Δ_A для данного типа при доверительной вероятности P.

Характеристики погрешности аттестованного значения СО нормируют в форме абсолютных или относительных величин.

Примечание — Доверительную вероятность P, как правило, принимают равной 0,95.

А.2.2.2 Составляющие стандартного отклонения аттестованного значения СО нормируют путем установления:

- предела допускаемого значения σ_{char} и минимального числа степеней свободы для σ_{char};
- предела допускаемого значения σ_h, массы пробы и числа отбираемых проб для оценивания σ_h;
- предела допускаемого значения σ_{stab}, продолжительности времени исследования стабильности и числа результатов для оценивания σ_{stab}.

А.2.3 Нормирование неопределенности аттестованного значения стандартного образца

А.2.3.1 Неопределенность аттестованного значения СО нормируют путем установления

- предела допускаемого значения суммарной стандартной неопределенности $u_c(A)$ для данного типа СО;
- допускаемого значения границ расширенной неопределенности $U_P(A)$ для данного типа СО при доверительной вероятности P.

Неопределенность аттестованного значения СО нормируют в форме абсолютных или относительных неопределенностей.

Примечание — Доверительную вероятность P, как правило, принимают равной 0,95.

А.2.3.2 Составляющие суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО нормируют путем установления:

- предела допускаемого значения u_{char} и минимального числа степеней свободы для u_{char};
- предела допускаемого значения u_h, массы пробы и числа отбираемых проб для оценивания u_h;
- предела допускаемого значения u_{stab}, времени исследования стабильности и числа результатов для оценивания u_{stab}.

А.3 Формы представления метрологических характеристик стандартного образца

А.3.1 Форма представления аттестованного значения стандартного образца

Аттестованное значение СО A представляют числом, выражающим значение воспроизводимой СО величины в единицах, допускаемых к применению.

Наименьший разряд числа аттестованного значения СО должен соответствовать наименьшему разряду числового значения характеристики его абсолютной погрешности или неопределенности.

А.3.2 Формы представления характеристик погрешности аттестованного значения стандартного образца

А.3.2.1 Характеристики погрешности аттестованного значения СО выражают в виде:

- стандартного отклонения аттестованного значения СО σ_A с указанием числа степеней свободы ν_c;
- границы доверительного интервала погрешности аттестованного значения СО Δ_A для доверительной вероятности P и значения квантиля z_P.

Примечания

1 Число степеней свободы стандартного отклонения аттестованного значения СО определяют по степеням свободы составляющих стандартных отклонений. Для определения числа степеней свободы в данном случае допускается использовать формулу (9.2).

2 В качестве значения квантили z_P приводят значение квантиля, использованного для оценивания границы доверительного интервала по стандартному отклонению σ_A. Как правило, используют квантиль распределения Стьюдента с числом степеней свободы равным ν_c

А.3.2.2 Составляющие стандартного отклонения аттестованного значения СО σ_A выражают в виде:

- значения стандартного отклонения от способа определения аттестованного значения σ_{char} и числа степеней свободы σ_{char} — ν_{char};
- значения стандартного отклонения от неоднородности σ_h, массы наименьшей представительной пробы и числа степеней свободы σ_h — ν_h;
- значения стандартного отклонения от нестабильности σ_{stab}, продолжительности времени исследования стабильности и числа степеней свободы σ_{stab} — ν_{stab}.

А.3.3 Формы представления неопределенности аттестованного значения стандартного образца

А.3.3.1 Неопределенность аттестованного значения СО выражают в виде:

- суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения СО u_c (A) с указанием числа степеней свободы ν_c;
- расширенной неопределенности аттестованного значения СО для доверительной вероятности P с указанием коэффициента охвата k.

А.3.3.2 Составляющие суммарной стандартной неопределенности u_c (A) выражают в виде:

- стандартной неопределенности от способа определения аттестованного значения u_{char} и числа степеней свободы u_{char} — ν_{char};
- стандартной неопределенности от неоднородности u_h, массы наименьшей представительной пробы и числа степеней свободы u_h — ν_h;
- стандартной неопределенности от нестабильности u_{stab}, продолжительности времени исследования стабильности и числа степеней свободы u_{stab} — ν_{stab}.

А.3.4 Способы представления и правила округления характеристик погрешности и неопределенности

А.3.4.1 Характеристику погрешности или неопределенность аттестованного значения СО указывают в единицах аттестованного значения СО (абсолютная форма) или в процентах по отношению к аттестованному значению СО (относительная форма).

А.3.4.2 Характеристику погрешности и/или неопределенность аттестованного значения СО в абсолютной форме выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр.

А.3.4.3 Одной или двумя значащими цифрами характеристику погрешности или неопределенность выражают в том случае, когда цифра старшего разряда равна или меньше трех. В случае, когда данное значение меньше трех, характеристику погрешности или неопределенность выражают в виде одной значащей цифрой.

А.3.4.4 При округлении результатов вычислений последнюю цифру в значении характеристики погрешности или неопределенность увеличивают на единицу в том случае, если следующая за ней цифра больше или равна пяти. В противном случае последнюю цифру значения характеристики погрешности оставляют без изменения.

Приложение Б
(справочное)

Статистические таблицы

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

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

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

Таблица Б.2 — Квантили распределения Стьюдента $t_{0,95}(\nu)$

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

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

Библиография

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

[2] Руководство ИСО/РЕМКО 35:2006 (ISO/REMCO Guide 35:2006) Стандартные образцы. Общие и статистические принципы аттестации (Reference materials. General and statistical principles for certification)

[3] Guid: 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 ред. Л.А. Конопелько. С-Пб.: ВНИИМ, 2002

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

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

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

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

УДК 539.089.68.006.354 МКС 17.020 Т80.5

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

Рекомендации по межгосударственной стандартизации

РМГ 93—2009
Государственная система обеспечения единства измерений

ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Редактор *Т.А. Леонова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Ю. Митрофанова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 07.10.2011. Подписано в печать 22.11.2011. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,45. Тираж 191 экз. Зак. 1120. Изд. № 4033/4.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник»,105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru