ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ (ВНИИМСО)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ОДНОРОДНОСТЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

МИ 1709—87

Заменен Гостом № 8.531-2002 на территории РФ
ПУБ 11-2002, с 68, с 01.03.2003

Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
1988

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНЫ

Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии стандартных образцов (ВНИИМСО)

ИСПОЛНИТЕЛИ:

Д. П. Налобин, канд. хим. наук, **Н. В. Барышева, Г. И. Белобородова**

ПОДГОТОВЛЕНЫ К УТВЕРЖДЕНИЮ Лабораторией научно-методических проблем ВНИИМСО

Заведующий лабораторией **В. И. Панева**

УТВЕРЖДЕНЫ ВНИИМСО 16 февраля 1987 г., протокол № 10

УДК 539.215.4.08:006.354 Группа Т86.5

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Однородность стандартных образцов состава монолитных материалов для спектрального анализа. Методика выполнения измерений

МИ 1709—87

Дата введения 01.01.89

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений характеристик однородности стандартных образцов (СО) состава монолитных материалов для спектрального анализа. Характеристики однородности СО выражаются в виде средних квадратических отклонений $\sigma_{кан}$ и $\sigma_{мин}$ случайных составляющих погрешности от неоднородности для частей материала СО равным массам экземпляров СО (макронеоднородность) и аналитическим объемам (микронеоднородность), соответственно.

Пояснение терминов, используемых в методических указаниях, приведены в справочном приложении 1.

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Измерение характеристик однородности СО состава монолитных материалов следует выполнять методами, основанными на многократном измерении содержания аттестуемого компонента в нескольких экземплярах СО, отобранных случайным образом, с последующей обработкой результатов по схеме дисперсионного анализа.

1.2. Для исследования однородности применяют все методы спектрального анализа, для которых предназначен разрабатываемый тип СО.

1.3. Оценку характеристик однородности проводят для всех аттестуемых элементов СО. В обоснованных случаях допускается по согласованию с Главным центром СО оценивать характеристики однородности только для элементов-индикаторов. При этом необходимо указать метод оценки характеристики однородности других аттестуемых элементов по характеристике однородности элемента-индикатора.

1.4. Среднее квадратическое отклонение $\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$, характеризующее случайную погрешность применяемой при исследовании одно-

© Издательство стандартов, 1988

родности методики спектрального анализа, должно удовлетворять соотношению

$$\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) \leqslant \Delta_д, \qquad (1)$$

где $\Delta_д$ — допускаемые значения погрешности СО.

2. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

2.1. К выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, практический опыт применения методов спектрального анализа, навыки в обработке результатов наблюдений по схеме дисперсионного анализа.

3. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Оценку характеристик однородности проводят после отработки технологии получения материала СО, исключающей регулярные изменения содержания аттестуемого элемента.

3.2. *Из исходного материала СО отбирают случайным образом* K экземпляров СО ($K \geqslant 25$).

3.3. Подготавливают аналитические поверхности отобранных экземпляров СО в соответствии с методикой спектрального анализа, используемой для исследования однородности.

4. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. На каждой подготовленной поверхности экземпляра СО проводят два измерения со случайным выбором места возбуждения при исследовании однородности спектрометрическим эмиссионным методом или два измерения без изменения положения СО при исследовании однородности рентгенофлуоресцентным методом. Аналогично проводят определения после повторной подготовки поверхностей.

4.2. После проведения измерений разрезают каждый экземпляр СО по плоскости параллельной аналитической поверхности. Положение плоскости разреза на каждом экземпляре СО определяется случайным образом. Повторно подготавливают на срезах аналитические поверхности и проводят измерения в соответствии с п. 4.1.

4.3. Результаты измерений записывают в таблицу, отдельно для каждого компонента (приложение 2) в таблице приняты следующие обозначения:

i — номер СО ($i = 1, 2, \ldots, K$),

j — номер аналитической поверхности ($j = 1, 2$),

v — номер повторения ($v = 1, 2$),

X_{ijv} — v-е повторение на j-й поверхности в i-м СО,

n_{ij} — число повторений на j-й аналитической поверхности в i-м СО ($n_{ij} = 2$),

Оценки характеристик однородности $\sigma_{\text{ман}}$ и $\sigma_{\text{мин}}$ при различных соотношениях между суммами квадратов

Соотношения между средними квадратами	Оценки характеристик однородности	
	рентгенофлуоресцентный метод	эмиссионно-спектральный метод
$MSW > MSBB > MSBL$	$\sigma_{\text{ман}}=0 \quad \sigma_{\text{мин}}=\frac{1}{3}S_{\text{м}}$	$\sigma_{\text{ман}}=0 \quad \sigma_{\text{мин}}=\frac{S_{\text{м}}}{\sqrt{n}}$
$MSW > MSBB,\ MSBB < MSBL$	$\sigma_{\text{ман}}=\sqrt{S^2_{\text{ман}}}, \quad \sigma_{\text{мин}}=\frac{1}{3}S_{\text{м}}$	$\sigma_{\text{ман}}=\sqrt{S^2_{\text{ман}}} \quad \sigma_{\text{мин}}=\frac{S_{\text{м}}}{\sqrt{n}}$
$MSW < MSBB,\ MSBL < MSBB$	$\sigma_{\text{ман}}=0 \quad \sigma_{\text{мин}}=\sqrt{S^2_{\text{п}}}$	$\sigma_{\text{ман}}=0 \quad \sigma_{\text{мин}}=\sqrt{S^2_{\text{п}}+\frac{S^2_{\text{м}}}{n}}$
$MSW < BSBB < MSBL$	$\sigma_{\text{ман}}=\sqrt{S^2_{\text{ман}}} \quad \sigma_{\text{мин}}=\sqrt{S^2_{\text{п}}}$	$\sigma_{\text{ман}}=\sqrt{S^2_{\text{ман}}} \quad \sigma_{\text{мин}}=\sqrt{S^2_{\text{п}}+\frac{S^2_{\text{м}}}{n}}$

n_i — число результатов, полученных для i-го СО ($n_i = 4$),

$T_{ij} = \sum_{v=1}^{2} X_{ijv}$ — средние арифметические для j-й поверхности в i-м СО,

$X_{ij} = T_{ij}/n_{ij}$

$T_i = \sum_{j=1}^{2} T_{ij}$

$X_i = T_i/n_i$ — средние арифметические результатов в i-м СО,

$SS_i = \sum_{j=1}^{2} \sum_{v=1}^{2} X_{ijv}$ — сумма квадратов в i-м СО,

$S_i^2 = (SS_i - \frac{T_i^2}{n_i})/(n_i - 1)$ — выборочная дисперсия в i-м СО.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1. Для оценки характеристики однородности СО проводят следующие расчеты.

5.1.1. В сводной таблице результатов измерений вычисляют значения, перечисленные в п. 4.3 и суммы, обозначенные в приложении 2 символами от V до IX.

На основе данных, содержащихся в таблице, вычисляют:

$$SSBL = \text{VIII} - У^2/4 \cdot K \quad (2)$$

$$SSBB = \text{VI} - \text{VIII} \quad (3)$$

$$SSW = \text{IX} - \text{VI} \quad (4)$$

$$SST = \text{IX} - У^2/4 \cdot K \quad (5)$$

$$DFBL = K - Л \quad (6)$$

$$DFBB = K \quad (7)$$

$$DFW = 2 \cdot K \quad (8)$$

$$MSBL = SSBL/DFBL \quad (9)$$

$$MSBB = SSBB/DFBB \quad (10)$$

$$MSW = SSW/DFW \quad (11)$$

5.1.2. Вычисляют выборочное среднее квадратическое отклонение

$$S_м = \sqrt{MSW} \quad . \quad (12)$$

$S_м$ характеризует случайную погрешность рентгенофлуоресцентного анализа, а при использовании для исследования однородности эмиссионного метода $S_м$ характеризует суммарную погрешность, вызываемую как случайной погрешностью метода, так и различием содержания аттестуемого компонента в аналитических объемах.

5.2. Оценку характеристик погрешности $\sigma_{ман}$ и $\sigma_{мин}$ проводят в зависимости от метода исследования и от соотношений между средними квадратами *MSW*, *MSBB* и *MSBL* по формулам, приведенным в таблице. В таблице приняты следующие обозначения:

$$S_{п}^2 = (MSBB - MSW)/2$$

$$S_{ман}^2 = (MSBL - MSBB)/4$$

n — количество измерений (аналитических объемов) для воспроизведения аттестованного значения СО эмиссионно-спектральным методом.

5.3. Оценку характеристики однородности $\sigma_н$ получают по формуле

$$\sigma_н = \sqrt{\sigma_{ман}^2 + \sigma_{мин}^2}. \quad (13)$$

5.4. Оценку характеристики погрешности СО $\Delta_{СО}$ с учетом вклада погрешности от неоднородности проводят по ГОСТ 8.531—85.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

Пояснение терминов, используемых в методических указаниях

Термин	Пояснение
Спектральный анализ	**Измерение** состава вещества, основанное на **исследовании** его спектров
Эмиссионный анализ	**Метод** измерения состава вещества по спектрам **испускания** атомов пробой, переведенной в газообразное состояние источником излучения
Рентгенофлуоресцентный метод	**Метод** измерения состава вещества по спектру **флуоресцентного** рентгеновского излучения пробы, **возбужденного** рентгеновским источником излучения
Аналитическая поверхность	**Подготовленная** в соответствии с методикой **выполнения** измерений плоскость на экземпляре СО для **получения** спектра
Аналитический объем	**Количество** материала СО, обуславливающее **регистрируемый** при спектральном анализе спектр **излучения**

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

Форма представления результатов измерений

Номер СО, i	Номер повторения, j	Результаты анализов		T_{ij}	$\frac{T_{ij}^2}{n_{ij}}$	x_{ij}	T_i	$\frac{T_i^2}{n_i}$	x_i	SS_i	S_i^2
		$v=1$	$v=2$								
1	1	X_{111}	X_{112}								
	2	X_{121}	X_{122}								
2	1	X_{211}	X_{212}								
	2	X_{221}	X_{222}								
3	1	X_{311}	X_{312}								
	2	X_{321}	X_{322}								
.	.	.	.								
.	.	.	.								
.	.	.	.								
i	1	X_{ijv}	X_{ijv}								
	2	X_{ijv}	X_{ijv}								
.	.	.	.								
.	.	.	.								
.	.	.	.								
K	1	X_{k11}	X_{k12}								
	2	X_{k21}	X_{k22}								
				V	VI		VII	VIII		IX	Суммы

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Однородность стандартных образцов состава монолитных материалов для спектрального анализа Методика выполнения измерений

МИ 1709—87

Редактор *Н. А. Аргунова*
Технический редактор *Л. Я. Митрофанова*
Корректор *Е. И. Морозова*

Н/К

Сдано в наб. 04.01.88 Подп. в печ. 23.03.88 Т—04268 Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1 Гарнитура литературная Печать высокая 0,625 усл. п. л. 0,625 усл. кр.-отт. 0,32 уч.-изд. л. Тир. 4000 Зак. 60 Цена 3 коп. Изд. № 9910/4

gost.e-ecolog.ru

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256.