МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ
СТАНДАРТИЗАЦИИ

РМГ 56— 2002

Государственная система обеспечения единства измерений

КОМПЛЕКТЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Методика взаимного сличения

Издание официальное

Москва
ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
2004

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—97 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о рекомендациях

1 РАЗРАБОТАНЫ Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ) Госстандарта России

2 ВНЕСЕНЫ Госстандартом России

3 ПРИНЯТЫ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 22 от 6 ноября 2002 г.)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Департамент «Молдова-стандарт»
Российская Федерация	RU	Госстандарт России
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узгосстандарт
Украина	UA	Госстандарт Украины

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 26 января 2004 г. № 32-ст РМГ 56—2002 введены в действие непосредственно в качестве рекомендаций по метрологии Российской Федерации с 1 июля 2004 г.

5 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящих рекомендаций публикуется в информационном указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в указателе (каталоге) «Национальные стандарты», а текст этих изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящих рекомендаций соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© ИПК Издательство стандартов, 2004

Настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

КОМПЛЕКТЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Методика взаимного сличения

State system for ensuring the uniformity of measurements. Sets of reference materials of composition of substances and materials. Mutual comparison procedure

Дата введения 2004—07—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов (далее — комплекты СО) и устанавливают методику их взаимного сличения, требования к метрологическим характеристикам СО, порядок проведения экспериментальных исследований, форму представления результатов и алгоритм их обработки.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использована нормативная ссылка на следующий межгосударственный стандарт:

ГОСТ 14316—91 Молибден. Методы спектрального анализа

Примечание — При пользовании настоящими рекомендациями целесообразно проверить действие ссылочного стандарта по указателю «Национальные стандарты», 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 настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общие положения

3.1 Целью взаимного сличения двух комплектов СО является оценка возможности их взаимной замены при построении градуировочных характеристик конкретных типов средств измерений.

3.2 При сличении комплектов СО оценивается степень согласованности параметров градуировочной характеристики (ГХ) используемого средства измерений по статистическим критериям.

Примечание — Сличение комплектов СО позволяет обнаружить наличие неконтролируемых факторов, относящихся к СО, таких как структура вещества, наличие примесей и др., оказывающих влияние на метрологические характеристики градуируемого средства измерений.

3.3 Взаимное сличение комплектов СО должно проводиться разработчиками СО при выпуске очередной партии СО утвержденного типа или при утверждении нового типа СО взамен ранее утвержденного типа.

Взаимное сличение комплектов СО выполняют потребители СО при замене одного комплекта СО другим или при совместном использовании двух комплектов СО.

3.4 Применяемые для сличения средства измерений должны быть включены в методики выполнения измерений, утвержденные в установленном порядке.

3.5 Взаимному сличению могут подвергаться комплекты СО, метрологические характеристики которых удовлетворяют следующим требованиям:

3.5.1 Диапазоны аттестованных значении СО комплектов совпадают или пересекаются не менее чем на 1/3.

Издание официальное

3.5.2 Относительные погрешности аттестованных значений комплектов СО должны быть примерно одинаковыми и находиться в пределах, оговоренных в документах, устанавливающих методику градуировки средства измерения.

3.6 Количество СО в сличаемых комплектах N и M должно быть более трех. Каждый комплект может состоять из разного количества СО.

4 Порядок проведения экспериментальных исследований и форма представления результатов

4.1 При сличении комплектов СО измерения аналитического сигнала К, однозначно связанного с аттестованным значением СО A, проводят по методу многократных наблюдений. Число наблюдений L для получения результата должно быть не менее 5.

4.2 Режим и порядок выполнения измерений аналитического сигнала должны соответствовать инструкции по эксплуатации средств измерений и должны быть одинаковыми при проведении всех измерений.

4.3 Результат измерения аналитического сигнала $\overline{K}_{ij}$ получают путем усреднения всех наблюдений по формуле

$$\overline{K}_{ij} = \sum_{l=0}^{L} K_{ijl}, \qquad (1)$$

где i — индекс комплекта;

j — индекс СО в комплекте;

l — номер наблюдения,

L — число наблюдений.

4.4 Полученные значения результатов измерения аналитического сигнала $\overline{K}_{ij}$ и аттестованные значения A_{ij} из свидетельства на СО представляют в виде таблицы 1.

Таблица 1 — Аттестованные значения СО A и аналитические сигналы K

Комплект 1			Комплект 2		
Индекс СО в комплекте j	A_{ij}	$\overline{K}_{ij}$	Индекс СО в комплекте j	A_{ij}	$\overline{K}_{ij}$
1	A_{11}	K_{11}	1	A_{21}	K_{21}
2	A_{12}	K_{12}	2	A_{22}	K_{22}
N	A_{1N}	K_{1N}	M	A_{2M}	K_{2M}

4.5 Полученные значения $\overline{K}_{ij}$ и аттестованные значения СО A_{ij} откладывают на графике и строят приближенную градуировочную характеристику.

Проводят анализ вида функциональной зависимости и, в частности, возможность его линейной аппроксимации.

В случае, если зависимость между величинами K и A нелинейная, подбирают такие преобразования $y = f(A)$ и $x = \varphi(K)$, чтобы зависимость между преобразованными величинами была близка к линейной.

4.6 Выполняют преобразование переменных по формулам:

$$x_{ij} = \varphi(\overline{K}_{ij}), \qquad (2)$$

$$y_{ij} = f(A_{ij}) \qquad (3)$$

и убеждаются на графике, что зависимость между новыми переменными x и y имеет линейный вид

$$y = a + bx. \qquad (4)$$

4.7 Если зависимость между переменными x и y может быть аппроксимирована линейной функцией вида (4), то после проведения преобразований по формулам (2) и (3) заносят значения величин x_{ij} и y_{ij} в таблицу исходных данных по форме таблицы 2.

Таблица 2 — Исходные данные для построения градуировочных характеристик

Комплект 1			Комплект 2		
Индекс СО в комплекте j	x_{1j}	y_{1j}	Индекс СО в комплекте j	x_{2j}	y_{2j}
1	x_{11}	y_{11}	1	x_{21}	y_{21}
2	x_{12}	y_{12}	2	x_{22}	y_{22}
N	x_{1N}	y_{1N}	M	x_{2M}	y_{2M}

5 Алгоритм обработки результатов

5.1 Исходные данные из таблицы 2 используются для оценки параметров a и b в линейной зависимости между величинами x и y по формуле (4), то есть определяются для комплекта 1 коэффициенты a_1 и b_1 в уравнении

$$y_1 = a_1 + b_1 x \tag{5}$$

и для комплекта 2 коэффициенты a_2 и b_2 в уравнении

$$y_2 = a_2 + b_2 x. \tag{6}$$

5.2 Для определения коэффициентов a_1 и b_1 в уравнении (5) образуют из N точек $(x_1, y_1), \ldots, (x_{1N}, y_{1N})$ возможные пары различных точек в количестве $R = N(N-1)/2$ $\{(x_{1n}, y_{1n}), (x_{1m}, y_{1m})\}$ (для $n, m = 1, 2, \ldots, N$ и $n \neq m$).

5.3 Проводят через каждую пару точек прямую линию:

$$y = a_{1nm} + b_{1nm} x. \tag{7}$$

Коэффициенты b_{1nm} и a_{1nm} определяют по формулам:

$$b_{1nm} = \frac{y_{1n} - y_{1m}}{x_{1n} - x_{1m}}; \tag{8}$$

$$a_{1nm} = y_{1n} - b_{1nm} x_{1n}. \tag{9}$$

5.4 Полученные по формулам (8) и (9) коэффициенты упорядочивают по возрастанию в ряды

$$b_{1(1)} \leq b_{1(2)} \leq , \ldots , \leq b_{1(R)}; \tag{10}$$

$$a_{1(1)} \leq a_{1(2)} \leq , \ldots , \leq a_{1(R)}. \tag{11}$$

5.5 Коэффициент b_1 в уравнении (5) оценивают по медиане ряда [формула (10)] по формуле

$$b_1 = \begin{cases} b_{1(R/2)} & \text{— для нечетных } R, \\ \dfrac{b_{1(R/2)} + b_{1(R/2+1)}}{2} & \text{— для четных } R. \end{cases} \tag{12}$$

Аналогично коэффициент a_1 оценивают по формуле

$$a_1 = \begin{cases} a_{1(R/2)} & \text{— для нечетных } R, \\ \dfrac{a_{1(R/2)} + b_{1(R/2+1)}}{2} & \text{— для четных } R. \end{cases} \tag{13}$$

5.6 Определяют аналогичным образом для комплекта 2 возможные пары $S = M(M-1)/2$ коэффициентов b_{2nm} и a_{2nm}.

Упорядочивают их по возрастанию в ряды

$$b_{2(1)} \le b_{2(2)} \le , \dots , \le b_{2(S)}; \quad (14)$$

$$a_{2(1)} \le a_{2(2)} \le , \dots , \le a_{2(S)} \quad (15)$$

и определяют по медианам этих рядов коэффициенты b_2 и a_2 для уравнения (6).

6 Оценка результатов сличения

6.1 На этапе оценки результатов сличения решают вопрос об эквивалентности (взаимозаменяемости) комплектов СО.

Два комплекта СО считаются эквивалентными для определенного типа СИ по результатам сличения, если различия между ГХ для данного типа СИ, построенными с помощью сличаемых комплектов СО, статистически незначимы.

6.2 Для определения эквивалентности комплектов сравнивают полученные оценки коэффициентов b_1 и b_2, то есть проверяют статистическую гипотезу H_b: $b_1 = b_2$. В случае, если гипотеза H_b по результатам проверки принимается, то проверяют равенство коэффициентов a_1 и a_2 (гипотеза H_a: $a_1 = a_2$).

6.3 Проверку гипотез о равенстве коэффициентов градуировочных зависимостей проводят с помощью критерия Уилкоксона.

6.4 Для проверки гипотезы H_b объединяют полученные оценки b_1 из ряда по формуле (10) и b_2 из ряда по формуле (14) в одну выборку и упорядочивают $(R + S)$ членов этой выборки по возрастанию, причем каждому рангу (номеру в упорядоченном ряду) приписывают, к какому из рядов по формуле (10) или по формуле (14) он относится.

6 Вычисляют сумму рангов V_1 для членов ряда по формуле (10) и V_2 — для членов ряда по формуле (14) и значения величин U_1 и U_2 по формулам:

$$U_1 = RS - R(R - 1)/2 - V_1; \quad (16)$$

$$U_2 = RS - S(S - 1)/2 - V_2, \quad (17)$$

где U_1, U_2 — статистики критерия Уилкоксона.

Проверяют правильность вычислений по формуле

$$U_1 + U_2 = RS. \quad (18)$$

Определяют статистику критерия Уилкоксона U как наименьшее из значений статистик U_1 и U_2.

6.6 Сравнивают полученное значение U с критическим значением критерия Уилкоксона для уровня значимости α $U(R, S, \alpha)$. Значение $U(R, S, \alpha)$ вычисляют по формуле

$$U(R, S, \alpha) = \left[\frac{RS}{2} - Z_\alpha \sqrt{\frac{RS(R+S+1)}{12}}\right], \quad (19)$$

где Z_α — квантиль нормального распределения (для $\alpha = 0{,}05$ $Z_\alpha = 1{,}96$); выражение в квадратных скобках означает целую часть числа.

Если $U \le U(R, S, \alpha)$, то гипотезу о равенстве коэффициентов b_1 и b_2 отвергают. Комплекты СО считают по результатам сличения неэквивалентными, то есть градуировочные характеристики, построенные по сличаемым комплектам, различны.

6.7 Если $U > U(R, S, \alpha)$, то различие между полученными оценками b_1 и b_2 статистически незначимо и гипотеза H_b о равенстве коэффициентов b_1 и b_2 принимается. Для суждения о полном совпадении градуировочных характеристик проверяют аналогичным образом гипотезу H_a: $a_1 = a_2$, используя процедуру критерия Уилкоксона, описанную в 6.3—6.6.

6.8 Если по критерию Уилкоксона гипотеза о равенстве коэффициентов $a_1 = a_2$ отвергается, то градуировочные характеристики имеют параллельный сдвиг и комплекты СО считаются по результатам сличения неэквивалентными.

6.9 Если гипотеза о равенстве коэффициентов $a_1 = a_2$ не отвергается, то сличаемые комплекты считаются взаимозаменяемыми при градуировке СИ.

6.10 Пример сличения комплектов СО приведен в приложении А.

Приложение А
(рекомендуемое)

Пример сличения комплектов СО

А 1 В качестве примера использованы результаты сличения комплектов СО состава молибденового ангидрида Комплект 1, выпущенный в 1970 Взамен этого комплекта в 1993 году выпущен комплект АМ2 Необходимо было доказать правомерность использования вновь утвержденного комплекта для градуировки СИ, применяемых в соответствии с ГОСТ 14316

А 2 Исходные результаты регистрации отношения интенсивностей аналитической линии кальция $I_л$ к интенсивности линии $I_ф$ фона $K = I_л/I_ф$ и аттестованные значения СО A приведены в таблице А.1

Таблица А.1 — Аттестованные значения A_{ij} (массовая доля кальция, %) и аналитические сигналы $\overline{K}_{ij}$

Комплект 1			Комплект 2		
Индекс СО в комплекте j	A_{1j}	K_{1j}	Индекс СО в комплекте j	A_{2j}	$\overline{K}_{2j}$
1	0,0039	7,94	1	0,0033	4,07
2	0,0059	11,5	2	0,0056	9,55
3	0,0098	31,1	3	0,0130	42,7
4	0,0176	107,2	4	0,0350	316,2
5	0,0332	251,2			

А 3 Графический анализ данных из таблицы А 1 показывает нелинейность зависимости между величинами A и K Наиболее подходящими преобразованиями являются логарифмические функции

Принимают следующие преобразования:

$$y_{ij} = -\lg A_{ij}, \qquad (A.1)$$

$$x_{ij} = \lg K_{ij}. \qquad (A.2)$$

А 4 Преобразуют данные таблицы А.1 по формулам (А.1) и (А.2). Исходные данные для построения градуировочных характеристик заносят в таблицу А.2.

Таблица А 2 — Исходные данные для построения градуировочных характеристик

Комплект 1			Комплект 2		
Индекс СО в комплекте j	x_{1i}	y_{1i}	Индекс СО в комплекте j	x_{2i}	y_{2i}
1	0,90	2,41	1	0,61	2,48
2	1,06	2,23	2	0,98	2,25
3	1,49	2,01	3	1,63	1,89
4	2,03	1,75	4	2,50	1,46
5	2,40	1,48			

А.5 Для комплекта 1 можно образовать 10 различных пар точек, через которые можно провести 10 прямых линий с коэффициентами b_{1nm} и a_{1nm}.

По формуле (8) и данным таблицы А.2 вычисляют оценки коэффициентов b_{1nm}

$$b_{112} = \frac{y_{11} - y_{12}}{x_{11} - x_{12}} = \frac{2,41 - 2,23}{0,90 - 1,06} = -1,12;$$

$$b_{113} = \frac{y_{11} - y_{13}}{x_{11} - x_{13}} = \frac{2,41 - 2,01}{0,90 - 1,49} = -0,67$$

Получают для комплекта 1 следующие значения коэффициентов b_{1nm}

—1,12; —0,67; —0,58; —0,62; —0,51; —0,49; —0,47; —0,47; —0,58; —0,74.

А 6 Используя полученные оценки b_{1nm} по формуле (9) получают оценки коэффициентов a_{1nm}

$$a_{112} = y_{11} - b_{112}x_{11} = 2{,}41 + 1{,}12\,0{,}90 = 3{,}41,$$
$$a_{113} = y_{11} - b_{113}x_{11} = 2{,}41 + 0{,}67\,0{,}90 = 3{,}02$$

и т. д.

Получают для комплекта 1 следующие значения коэффициентов a_{1nm}

3,41, 3,02, 2,93, 2,97, 2,77, 2,75, 2,82, 2,71, 2,88, 3,27

А 7 Для определения коэффициентов b_1 и a_1 по формулам (12) и (13) упорядочивают полученные значения b_{1nm} и a_{1nm} Получают ряды

Для b_{1nm}

$$-1{,}12_{(1)} \le -0{,}74_{(2)} \le -0{,}67_{(3)} \le -0{,}62_{(4)} \le -0{,}58_{(5)} \le -0{,}58_{(6)} \le -0{,}51_{(7)} \le -0{,}49_{(8)} \le -0{,}47_{(9)} \le -0{,}47_{(10)},$$

а для a_{1nm}

$$2{,}71_{(1)} \le 2{,}75_{(2)} \le 2{,}77_{(3)} \le 2{,}82_{(4)} \le 2{,}85_{(5)} \le 2{,}93_{(6)} \le 2{,}97_{(7)} \le 3{,}02_{(8)} \le 3{,}27_{(9)} \le 3{,}41_{(10)}$$

Оценивают коэффициенты b_1 и a_1 по формулам

$$b_1 = (b_{1(5)} + b_{1(6)})/2 = (-0{,}58 - 0{,}58)/2 = -0{,}58,$$
$$a_1 = (a_{1(5)} + a_{1(6)})/2 = (2{,}88 + 2{,}93)/2 = 2{,}90$$

Следовательно градуировочная характеристика, построенная по комплекту 1, будет иметь вид

$$y = 2{,}90 - 0{,}58x$$

А 8 Аналогично определяют по результатам, приведенным в таблице А 2, для комплекта 2 коэффициенты b_{2nm}

$$-0{,}62_{(1)} \le -0{,}58_{(2)} \le -0{,}56_{(3)} \le -0{,}54_{(4)} \le -0{,}52_{(5)} \le -0{,}49_{(6)}$$

и a_{1nm}

$$2{,}66_{(1)} \le 2{,}69_{(2)} \le 2{,}78_{(3)} \le 2{,}80_{(4)} \le 2{,}81_{(5)} \le 2{,}84_{(6)}$$

Получают оценки коэффициентов b_2 и a_2

$$b_2 = (-0{,}56 - 0{,}54)/2 = -0{,}55,$$
$$a_2 = (2{,}78 + 2{,}80)/2 = 2{,}78$$

Следовательно градуировочная характеристика, построенная по комплекту 2, будет иметь вид

$$y = 2{,}78 - 0{,}55x$$

А 9 Проверяют гипотезу о равенстве коэффициентов b_1 и b_2 Для этого упорядочивают коэффициенты b_{knm} (k = 1, 2) по возрастанию и присваивают им ранги, отмечая при этом, к какому комплекту относится ранг коэффициента Результаты приведены в таблице А 3

Таблица А 3 — Исходные данные для проверки гипотезы о равенстве коэффициентов b_1 и b_2

b_{knm}	Ранг	Номер комплекта	b_{knm}	Ранг	Номер комплекта
—1,12	1	1	—0,56	9	2
—0,74	2	1	—0,54	10	2
—0,67	3	1	—0,52	11	2
—0,62	4	1	—0,51	12	1
—0,62	5	2	—0 49	13	1
—0,58	6	1	—0,49	14	2
—0,58	7	2	—0,47	15	1
—0,58	8	1	—0,47	16	1

А 10 Вычисляют сумму рангов V_1 (для комплекта 1) и V_2 (для комплекта 2)

$$V_1 = 1 + 2 + 3 + \dots + 16 = 80, \qquad V_2 = 5 + 7 + 9 + 10 + 11 + 14 = 56$$

Вычисляют по формулам (16) и (17) значения величин

$$U_1 = 10\ \ 6 + \frac{10\ \ 11}{2} - 80 = 35,$$

$$U_2 = 10\ \ 6 + \frac{6\ \ 7}{2} - 56 = 25.$$

Проверяют правильность вычислений по формуле (18)

$$35 + 25 = 10\ 6$$

Статистика критерия Уилкоксона равна:

$$U = \min\{35;\ 25\} = 25.$$

А 11 Вычисляют по формуле (19) критическое значение критерия Уилкоксона для уровня значимости 0,05

$$U(10;\ 6;\ 0{,}05) = \left[\frac{10\ \ 6}{2} - 1{,}96\sqrt{\frac{10 \cdot 6\ \ (10+6+1)}{12}}\right] = 12.$$

Так как $U > U(10;\ 6,\ 0{,}05)$, то гипотеза о равенстве коэффициентов b_1 и b_2 принимается

Аналогично проверяют гипотезу о равенстве коэффициентов a_1 и a_2 по данным, приведенным в таблице А.4

Таблица 4 — Исходные данные для проверки гипотезы о равенстве коэффициентов a_1 и a_2

a_{knm}	Ранг	Номер комплекта	a_{knm}	Ранг	Номер комплекта
2,66	1	2	2,82	9	1
2,69	2	2	2,84	10	2
2,71	3	1	2,88	11	1
2,75	4	1	2,93	12	1
2,77	5	1	2,97	13	1
2,78	6	2	3,02	14	1
2,80	7	2	3,27	15	1
2,81	8	2	3,41	16	1

Вычисляют: $V_1 = 102$; $V_2 = 34$; $U_1 = 13$; $U_2 = 47$.

Проверяют: 13 + 47 = 10·6

Статистика $U = 13$. Гипотеза о равенстве коэффициентов a_1 и a_2 принимается, так как $U > U(10;\ 6;\ 0{,}05) = 12$.

А 12 По результатам сличения можно сделать вывод, что градуировочные характеристики для определения кальция, построенные по комплектам 1 и 2, одинаковы и эти комплекты являются взаимозаменяемыми для градуировки спектральных приборов при определении содержания кальция в диапазоне от 0,003 % до 0,040 % по ГОСТ 14316.

УДК 539.089.68:006.354 МКС 17.020 Т86.5

Ключевые слова: стандартные образцы, комплекты стандартных образцов, аттестованное значение СО, сличение комплектов СО, градуировочные характеристики средств измерений

gost.e-ecolog.ru