Р 50.2.031—2003

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система
обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Методика оценивания характеристики стабильности

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

ВНЕСЕНЫ Управлением метрологии Госстандарта России

2 ПРИНЯТЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 1 декабря 2003 г. № 339-ст

3 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2004

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

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Методика оценивания характеристики стабильности

Дата введения 2004—07—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на стандартные образцы (СО) состава и свойств веществ и материалов и устанавливают последовательность экспериментальных операций при исследовании стабильности СО, алгоритм обработки результатов для оценивания срока годности экземпляров СО, устанавливаемого в документации на тип СО.

Срок годности экземпляра СО назначается по результатам исследования стабильности при его первичной аттестации либо корректируется для утвержденного типа СО.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящих рекомендациях применены термины по ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 8.563, а также следующие термины с соответствующими определениями:

погрешность от нестабильности СО: Составляющая погрешности аттестованного значения СО, обусловленная изменением значений аттестованной характеристики СО в течение срока годности экземпляра СО.

Примечание — Характеристика погрешности от нестабильности СО может быть выражена границами доверительного интервала для вероятности P или как функция от времени в виде формулы или графика;

стабильность СО: Свойство материала СО, выражающееся в неизменности значений аттестованной характеристики СО во времени при соблюдении условий хранения и применения;

исследование стабильности СО: Изучение материала СО для целей установления срока годности экземпляра СО, условий его хранения и применения, при которых оцениваются возможные изменения значений аттестованной характеристики СО под влиянием факторов нестабильности;

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

ускоренное старение: Хранение материала СО при исследовании стабильности СО в условиях, усиливающих в несколько раз воздействие факторов нестабильности;

скользящий размах: Абсолютное значение разности результатов измерений в последовательных парах, упорядоченных по времени проведения измерений.

Издание официальное

3.2 В настоящих рекомендациях применены следующие сокращения:
СО — стандартный образец;
МВИ — методика выполнения измерений;
ТЗ — техническое задание.

4 Общие положения

4.1 Исследование стабильности СО проводят при первичной аттестации СО в соответствии с ТЗ на разработку СО или программой (методикой) аттестации СО.

4.2 Порядок исследования стабильности СО, требования к материалу СО, условия их хранения в процессе исследования, применяемые средства измерения или МВИ устанавливают в программе (методике) аттестации СО.

4.3 Исследование стабильности СО утвержденного типа при корректировке срока годности экземпляра СО проводят, как правило, по методике его первичной аттестации.

4.4 Для оценивания характеристики погрешности от нестабильности СО используют МВИ, аттестованные в соответствии с ГОСТ Р 8.563. Предпочтительнее использовать МВИ и средства измерений с известным значением стандартного отклонения случайной погрешности S.

Стандартное отклонение случайной погрешности МВИ S должно удовлетворять условию

$$S / \Delta_{доп} \le 2, \qquad (1)$$

где $\Delta_{доп}$ — допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО, заданное в ТЗ на разработку СО.

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

Продолжительность времени исследования при ускоренном старении материала СО сокращается и определяется исходя из предполагаемого срока годности экземпляра СО и известной или оцененной зависимости изменений аттестуемой характеристики от факторов нестабильности.

5 Проведение экспериментальных исследований и обработка результатов

5.1 Для оценки характеристики погрешности от нестабильности за период исследования стабильности СО τ получают N результатов измерений аттестуемой характеристики X_n ($n = 1, 2, \ldots, N$) через равные промежутки времени τ/N в моменты времени $t_n = (n - 1) \cdot \tau/N$.

5.2 Число измерений N определяют по таблице 1 в зависимости от отношения $S/\Delta_{доп}$.

Таблица 1 — Минимальное число измерений при исследовании стабильности СО

Значение $S/\Delta_{доп}$	Минимальное число измерений N	Значение $S/\Delta_{доп}$	Минимальное число измерений N
2	68	1,2	25
1,8	55	1,0	18
1,6	44	0,8	11
1,4	34	0,5	4

5.3 Погрешность от нестабильности в n-й момент времени d_n оценивается разностью

$$d_n = X_n - X_1, \qquad (2)$$

где X_n — результат измерения аттестуемой характеристики СО в n-й момент времени;
X_1 — первый результат, полученный в период исследования стабильности СО.

5.4 Проводят экспоненциальное сглаживание полученных значений d_n по формуле

$$U_n = \alpha \cdot d_n + (1 - \alpha) \cdot U_{n-1}, \qquad (3)$$

где U_n — сглаженное значение разности результатов измерений в момент времени n ($n = 1, 2, \ldots, N$). Для начального значения U_1 принимают $d_1 = 0$;
α — коэффициент, выбираемый в зависимости от отношения $S/\Delta_{доп}$ по таблице 2.

Таблица 2 — Значение коэффициента α для экспоненциального сглаживания

$S/\Delta_{доп}$	α
До 0,7	0,3
Св. 0,7 до 0,9 включ.	0,25
Св. 0,9 до 1,2 включ.	0,20
Св. 1,2 до 1,5 включ.	0,15
Св. 1,5	0,10

5.5 Результаты контроля стабильности записывают в форме таблицы 3.

Таблица 3 — Результаты контроля стабильности СО

Номер измерения n	Значение разности d_n	$\alpha \ d_n$	$(1-\alpha) \ U_{n-1}$	U_n	R_n
1	*0*	*0*	*0*	*0*	—
2	d_2	$\alpha \cdot d_2$	*0*	U_2	R_2
3	d_3	$\alpha \cdot d_3$	$(1-\alpha) \ U_2$	U_3	R_3
...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...
N	d_N	$\alpha \cdot d_N$	$(1-\alpha) \ U_{N-1}$	U_N	R_N

5.6 По вычисленным значениям U_n для $n = 2, 3, \ldots, N$ определяют скользящие размахи R_n по формуле

$$R_n = U_n - U_{n-1} \tag{4}$$

и записывают полученные значения в последнюю графу таблицы 3.

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

$$\overline{R} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=2}^{N} R_n . \tag{5}$$

5.7 Предполагают линейную модель зависимости сглаженных оценок погрешности от нестабильности U_n:

$$U_n = at_n + \varepsilon_n, \tag{6}$$

где a — коэффициент линейной зависимости погрешности от нестабильности;

ε_n — значение случайной погрешности результатов измерений в момент времени $t_n = \tau/N \cdot (n-1)$.

5.8 Определяют коэффициент a в уравнении (6) по полученным значениям U_n методом наименьших квадратов по формуле

$$a = \frac{6 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} n \cdot U_{(n+1)}}{\tau \cdot (N-1) \cdot (2N-3)} . \tag{7}$$

5.9 Определяют стандартное отклонение S_a коэффициента a по формуле

$$S_a = \frac{S_U}{\tau} \cdot \sqrt{\frac{6N}{2N-3}}, \quad (8)$$

где S_U — стандартное отклонение сглаженных оценок, вычисляемое по среднему размаху $\overline{R}$ по формуле

$$S_U = 0{,}89\,\overline{R}\,. \quad (9)$$

6 Определение срока годности экземпляра СО

6.1 Для обоснованного назначения срока годности экземпляра СО определяют допускаемое значение погрешности от нестабильности Δ_T.

По заданному допускаемому значению погрешности аттестованного значения СО $\Delta_{доп}$ можно принять $\Delta_T = \frac{2}{3} \cdot \Delta_{доп}$*.

6.2 Для обоснования зависимости погрешности от нестабильности от времени проверяют гипотезу о равенстве нулю коэффициента a в уравнении (6) следующим образом.

6.2.1 Вычисляют статистику $\hat{t}$, равную

$$\hat{t} = \frac{|a|}{S_a}, \quad (10)$$

где S_a — стандартное отклонение коэффициента a по формуле (8).

6.2.2 Сравнивают полученное значение $\hat{t}$ с квантилью распределения Стьюдента со степенью свободы $(N - 1)$ — $t_{(N-1);\,0,95}$. Значение $t_{(N-1);\,0,95}$ находят по таблице приложения А.

6.2.3 Гипотезу о равенстве нулю коэффициента a в уравнении (6) принимают, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \le t_{(N-1);\,0,95}\,. \quad (11)$$

6.2.4 Гипотезу о равенстве нулю коэффициента a в уравнении (6) отвергают в случае невыполнения неравенства (11), то есть если выполняется неравенство

$$\hat{t} > t_{(N-1);\,0,95}\,. \quad (12)$$

В этом случае существует зависимость погрешности от нестабильности от времени хранения материала СО.

6.3 В случае принятия гипотезы по 6.2.3 срок годности экземпляра СО T определяют из неравенства

$$t_{(N-1);\,0,95} \cdot S_a \cdot T \le \Delta_T\,. \quad (13)$$

Из неравенства (13) срок годности экземпляра СО должен удовлетворять неравенству

$$T \le \frac{\Delta_T}{t_{(N-1);\,0,95} \cdot S_a}\,. \quad (14)$$

6.4 В случае отклонения гипотезы по 6.2.4 возможны два варианта установления срока годности экземпляра СО в соответствии с 6.4.1 и 6.4.2. Варианты установления срока годности СО выбирает разработчик СО.

6.4.1 При аттестации СО устанавливают зависимость аттестованного значения СО $\hat{A}$ от времени t в виде:

$$\hat{A} = A_0 + at\,, \quad (15)$$

---

* Допускаемое значение погрешности от нестабильности Δ_T определяется в данном случае из условия, что длина интервала значений погрешности от нестабильности не превышает 1/3 длины интервала допускаемого значения погрешности аттестованного значения СО, равного 2 $\Delta_{доп}$.

где A_0 — аттестованное значение СО, установленное при аттестации СО;

a — коэффициент, установленный при исследовании стабильности СО, по формуле (7);

Срок годности экземпляра СО должен удовлетворять неравенствам:

$$A_1 \le A_0 + aT \le A_2 ; \tag{16}$$

$$t_{(N-1);\,0,95} \cdot S_a \cdot T \le \Delta_T , \tag{17}$$

где A_1, A_2 — границы диапазона допускаемых значений аттестованной характеристики СО для типа СО, указанные в документации на тип СО.

Срок годности экземпляра СО устанавливают равным наименьшему значению T, удовлетворяющему обоим неравенствам (16), (17).

6.4.2 Аттестованное значение СО в период срока годности экземпляра СО принимают равным его значению, полученному при аттестации. Устанавливают зависимость от времени погрешности от нестабильности СО в виде:

$$\Delta_t = \left| a + \frac{a}{|a|} \cdot S_a \cdot t_{(N-1);\,0,95} \right| \cdot t . \tag{18}$$

Срок годности экземпляра СО определяют в этом случае из неравенства:

$$\left| a + \frac{a}{|a|} \cdot S_a \cdot t_{(N-1);\,0,95} \right| \cdot T \le \Delta_T . \tag{19}$$

6.4 Примеры исследования стабильности СО и определение срока годности экземпляра СО приведены в приложении Б.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Таблица А1 — Квантили $t_{(N-1);\,0,95}$ распределения Стьюдента

$N-1$	$t_{(N-1);\,0,95}$	$N-1$	$t_{(N-1);\,0,95}$
3	2,35	12	1,78
4	2,13	13	1,77
5	2,02	14	1,76
6	1,94	15	1,75
7	1,90	16	1,75
8	1,86	17	1,74
9	1,83	18	1,73
10	1,81	19	1,73
11	1,80	20	1,72

Для $N > 21$ значения $t_{(N-1);\,0,95}$ вычисляют по формуле

$$t_{(N-1);\,0,95} = 1,64 + \frac{1,51}{N-1}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Примеры исследования стабильности СО и определения срока годности экземпляра СО

Б.1 Экспериментальные результаты и их обработка

Проведено исследование стабильности СО состава комбикорма. Аттестуемая характеристика СО, для которой проведено исследование стабильности, — массовая доля сырого жира, так как в СО состава комбикормов наиболее нестабильным компонентом является сырой жир. Причина нестабильности — окисление жирных кислот при взаимодействии с атмосферой и разложение органических веществ в результате деятельности микроорганизмов.

Диапазон допускаемых значений аттестуемой характеристики от 7,0% до 9,0%.

Допускаемая погрешность аттестованного значения СО $\Delta_{доп} = 0,3\%$.

Предполагаемый срок годности экземпляра СО — 24 мес. Период исследования стабильности — 24 мес.

Стандартное отклонение воспроизводимости результатов используемой МВИ S равно 0,3 %. Следовательно, отношение $S/\Delta_{доп} = 1,0$. Минимальное число измерений по таблице 1 настоящих рекомендаций равно 18. Исходя из этих данных промежуток времени между измерениями принят равным 1 мес.

В таблице Б.1 представлены разности текущих измерений d_n, промежуточные результаты для сглаживания, сглаженные значения U_n с коэффициентом сглаживания $\alpha = 0,2$ и текущие размахи R_n.

По данным, выбираемым из таблицы Б.1, вычисляем:

$$\sum_{n=1}^{N-1} n \cdot U_{n+1} = (1 \cdot 0,028 + 2 \cdot (-0,024) +, \ldots ,+ 23 \cdot (-0,217)) = -52,126$$

и средний размах

$$\overline{R} = \frac{1}{23}(0,028 + 0,052 +, \ldots , + 0,039) = \frac{0,718}{23} = 0,031.$$

Вычисляем:
по формуле (7) коэффициент

$$a = \frac{6 \cdot (-52,126)}{24 \cdot 23 \cdot 45} = -0,0126,$$

по формуле (9)

$$S_U = 0,89 \cdot 0,031 = 0,028$$

и по формуле (8)

$$S_a = \frac{0,028}{24} \cdot \sqrt{\frac{6 \cdot 24}{45}} = 0,0021.$$

Вычисляем по формуле (10) статистику

$$\hat{t} = \frac{0,0126}{0,0021} = 6,0.$$

Находим в соответствии с приложением А:

$$t_{23;0,95} = 1,64 + \frac{1,51}{23} = 1,70.$$

Поскольку $\hat{t} > t_{23;\,0,95}$, то гипотеза о равенстве нулю коэффициента a отвергается.

Таблица Б.1 — Результаты исследования стабильности

Номер результата n	d_n	$\alpha\ d_n$	$(1-\alpha)\ U_{n-1}$	U_n	R_n
1	0	0	0	0	
2	0,14	0,028	0,000	0,028	0,028
3	—0,23	—0,046	0,022	—0,024	0,052
4	0,09	0,018	—0,019	—0,001	0,023
5	—0,18	—0,036	—0,001	—0,037	0,036
6	—0,2	—0,04	—0,029	—0,069	0,033
7	—0,02	—0,004	—0,055	—0,059	0,010
8	0,04	0,008	—0,048	—0,040	0,020
9	—0,18	—0,036	—0,032	—0,068	0,028
10	0,08	0,016	—0,054	—0,038	0,030
11	—0,13	—0,026	—0,031	—0,057	0,018
12	0	0	—0,045	—0,045	0,011
13	—0,07	—0,014	—0,036	—0,050	0,005
14	—0,26	—0,052	—0,040	—0,092	0,042
15	—0,28	—0,056	—0,074	—0,130	0,038
16	—0,22	—0,044	—0,104	—0,148	0,018
17	—0,65	—0,13	—0,118	—0,248	0,100
18	—0,59	—0,118	—0,199	—0,317	0,068
19	—0,41	—0,082	—0,253	—0,335	0,019
20	—0,25	—0,05	—0,268	—0,318	0,017
21	—0,06	—0,012	—0,255	—0,267	0,052
22	—0,32	—0,064	—0,213	—0,277	0,011
23	—0,17	—0,034	—0,222	—0,256	0,021
24	—0,06	—0,012	—0,205	—0,217	0,039

Б.2 Определение срока годности экземпляра СО

Используем результаты по разделу Б.1 для определения срока годности экземпляра СО в соответствии с 6.4.1 настоящих рекомендаций.

Аттестованное значение СО A_0 равно 8,2 %. По формуле (15) зависимость аттестованного значения от времени представляется в виде:

$$\hat{A} = 8{,}2 - 0{,}0126 \cdot t.$$

Из неравенства (17) получаем

$$T \le \frac{0{,}2}{1{,}70 \cdot 0{,}0021} \approx 56 \text{ мес.}$$

Аттестованное значение СО за 56 мес получит значение

$$\hat{A} = 8{,}2 - 0{,}0126 \cdot 56 = 7{,}5\ \%.$$

Проверяем выполнение неравенства (16) для $T = 56$ (для данного примера $A_1 = 7,0$ и $A_2 = 9,0$. Подставляя эти значения в неравенство (16) получим

$$7,0 \le 7,5 \le 9,0.$$

Следовательно, при значении $T = 56$ выполняются для данного примера неравенства (16), (17) и срок годности экземпляра СО при таком способе задания аттестованного значения СО можно установить равным четырем годам.

Б.3 При определении срока годности экземпляра СО в соответствии с 6.4.2 настоящих рекомендаций зависимость погрешности от нестабильности от времени может быть представлена в виде:

$$\Delta_t = |-0,0126 - 0,0021 \cdot 1,7| \cdot t = 0,0147 \cdot t.$$

При условии, что погрешность от нестабильности за срок годности экземпляра СО T не должна превышать $\Delta_T = 0,2$ получим для определения T неравенство

$$0,2 \le 0,0147 \cdot T.$$

Срок годности экземпляра СО определяется из неравенства

$$T \le \frac{0,2}{0,0147} \approx 14 \text{ мес.}$$

УДК 539.089.68:006.354 ОКС 17.020 Т86.5

Ключевые слова: стандартный образец, аттестованное значение СО, исследование стабильности СО, срок годности экземпляра СО

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Методика оценивания характеристики стабильности

БЗ 2—2003/2

Редактор *Т.С. Шеко*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 09.12.2003. Подписано в печать 23.12.2003. Формат 60×84 $^1/_8$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 547 экз.
Зак. 1076. Изд. № 3140/4. С 13092.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
gost.e-ecolog.ru Плр № 080102