

	Рекомендация KOOMET	COOMET R/RM/29:2016
	Содержание и порядок проведения работ по сличению стандартных образцов в рамках KOOMET	
<i>Рассмотрена на 20-м заседании ТК 1.12 "СО" KOOMET (сентябрь, 2015 г.) Согласована с Корреспондентами ТК 1.12 "СО" KOOMET по переписке (октябрь, 2015 г.) Согласована с Председателями профильных ТК KOOMET по переписке (январь, 2016 г.) Одобрена на 14-м заседании ОКЭ KOOMET (апрель, 2016 г.) Утверждена на 26-м заседании Комитета KOOMET (апрель, 2016 г.)</i>		

Настоящая рекомендация устанавливает содержание и порядок проведения работ по сличению стандартных образцов¹ организаций стран-членов KOOMET, в том числе национальных метрологических институтов (НМИ).

Примечания:

1. Рекомендация распространяется на стандартные образцы, предназначенные для метрологического обеспечения измерений показателей состава и свойств веществ и материалов.
2. Рекомендация обеспечивает реализацию положения в части сличения стандартных образцов, в том числе предусмотренных п. 5.12 ISO Guide 34.

Участие в сличениях стандартных образцов в рамках KOOMET открыто для организаций, подчиняющихся правилам KOOMET и обладающих технической компетентностью в отношении каждого конкретного случая.

Рекомендация базируется на принципах, изложенных в:

- COOMET D2/2010 Правила процедуры KOOMET;
- COOMET R/GM/11:2010 Положение о сличениях эталонов национальных метрологических институтов KOOMET;
- COOMET R/GM/23:2014 Процедура формирования и опубликования на web-ресурсах KOOMET информационных данных о калибровочных и измерительных услугах НМИ стран-членов KOOMET;
- Руководство ИСО 34:2009 Основные требования к компетентности изготовителей стандартных образцов (ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers).

1. Основные термины и определения

1.1 Сличение стандартных образцов в рамках KOOMET, сличение стандартных образцов: Сравнение метрологических характеристик, воспроизводимых и хранимых стандартными образцами, приводящее к определению их степеней эквивалентности.

1.2 Степень эквивалентности стандартного образца: степень, до которой аттестованное значение стандартного образца соответствует опорному значению сличения стандартного образца. Она выражается количественно как отклонение от опорного значения сличения стандартного образца и как неопределенность этого отклонения.

1.3 НМИ-пилот: НМИ, ответственный за планирование и проведение сличения и обработку его результатов.

Примечание – Планирование и проведение сличения, обработку результатов сличения проводит НМИ-пилот при участии (по решению НМИ-пилота) организаций стран-членов KOOMET, подчиняющихся правилам KOOMET и обладающих технической компетентностью в отношении каждого конкретного случая.

1.4 Координатор: сотрудник НМИ-пилота, непосредственно координирующий проведение сличения.

2. Основные положения

2.1 Сличение стандартных образцов рекомендуется проводить в случаях, когда в странах-членах KOOMET:

- а) для обеспечения единства и сопоставимости измерений применяются стандартные образцы веществ (материалов) с установленным(и) значением(ями) характеристик(и) состава

¹СО в этой рекомендации приведено как общее понятие. (generic term)

или свойства, для которых, в отсутствии национальных эталонов единиц величин, имеющих признанные измерительные возможности по определенному виду измерений¹, метрологическую прослеживаемость установить не возможно;

б) применяются стандартные образцы веществ (материалов), метрологическая прослеживаемость которых установлена к единицам величин, воспроизводимым национальными эталонами единиц величин, имеющих (в одних странах-членах КООМЕТ) и не имеющих (в других странах-членах КООМЕТ) признанные измерительные возможности по определенному виду измерений¹;

в) применяются стандартные образцы веществ (материалов), метрологическая прослеживаемость которых установлена с применением разных основ для сравнения: национальных эталонов единиц величин стран-членов КООМЕТ, национальных эталонов единиц величин иностранных государств, эталонов единиц величин 1-го, 2-го и др. разрядов, аттестованных стандартных образцов, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость, в том числе зарубежного выпуска, результатов измерений референтных лабораторий и др.;

г) применяются стандартные образцы веществ (материалов), метрологическая прослеживаемость которых установлена к единицам величин, воспроизводимым национальными эталонами единиц величин, имеющих признанные измерительные возможности по определенному виду измерений¹ в целях сравнения степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов;

д) в отсутствии национального эталона единицы величины, имеющего признанные измерительные возможности по определенному виду измерений, изготовителю(ям) стандартных образцов необходимо продемонстрировать соответствие системы менеджмента качества положению п. 5.12 Руководства ИСО 34:2009.

Примечания:

1. Сличения стандартных образцов НМИ стран-членов КООМЕТ могут проводиться в рамках пилотных, дополнительных, ключевых сличений КООМЕТ, в основу которых положены сличения стандартных образцов.

2. Сличения стандартных образцов изготовителей стран-членов КООМЕТ, не являющихся НМИ, проводятся в рамках пилотных сличений.

2.2 Сличению подвергаются экземпляры стандартных образцов, имеющие одно и то же назначение и аттестованные характеристики, одинаковые или различные аттестованные значения.

Примечание - Сличение стандартных образцов проводят для стандартных образцов НМИ КООМЕТ, которые в том числе по разным причинам не представлены в Приложении С МРА; стандартных образцов организаций стран-членов КООМЕТ.

2.3 Сличение стандартных образцов проводится с целью:

а) сравнения степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов, перечисленных в а) – г) п. 2.1, для демонстрации возможности получения сопоставимых результатов измерений в испытательных лабораториях стран-членов КООМЕТ и других стран, применяющих эти стандартные образцы;

б) оценки корреляции результатов измерений, получаемых с применением стандартных образцов, представленных на сличение, с результатами измерений, полученными с применением стандартных образцов, аттестованные значения которых установлены с большей точностью, и находящимися выше в иерархии метрологической прослеживаемости, или стандартных образцов других стран, в том числе имеющих установленную метрологическую прослеживаемость;

в) установления возможности взаимной замены сличаемых стандартных образцов при их использовании в соответствии с назначением;

г) оценивания измерительных возможностей изготовителей стандартных образцов, чьи стандартные образцы представлены на сличение;

д) реализации положения п. 5.12 Руководства ИСО 34:2009 изготовителем стандартных образцов в случае невозможности установления метрологической прослеживаемости выпускаемых им стандартных образцов для последующей демонстрации соответствия системы менеджмента качества требованиям Руководства ИСО 34:2009.

¹Измерения определенных характеристик состава или свойств конкретных веществ (материалов).

Примечания:

1 В соответствии с п. 5.12 Руководства ИСО 34:2009 сличение стандартных образцов рекомендуется проводить в целях оценки корреляции результатов измерений, получаемых с применением сличаемых стандартных образцов, если для одного из сличаемых стандартных образцов метрологическую прослеживаемость установить невозможно.

2 Стандартными образцами, находящимися выше в иерархии метрологической прослеживаемости, являются стандартные образцы НМИ, метрологические характеристики которых установлены с применением национальных эталонов.

3 Сличения стандартных образцов изготовленных изготовителями стандартных образцов стран-членов КОOMET не являющимися НМИ следует проводить в рамках пилотных сличений КОOMET.

2.4 Сличения стандартных образцов подразделяют на парные и множественные.

Примечания:

1 Парное сличение стандартных образцов - сличение экземпляров стандартных образцов двух типов.

2 Множественное сличение стандартных образцов - сличение экземпляров стандартных образцов трех и более типов.

2.5 Планирование, проведение сличений стандартных образцов в рамках КОOMET, обработку результатов измерений, полученных в рамках сличений, осуществляет НМИ-пилот.

2.6 Сличение стандартных образцов осуществляются в рамках темы, зарегистрированной в соответствии с COOMET D2/2010.

2.7 Работы по проведению сличений стандартных образцов включают:

- подготовку и регистрацию темы сличений КОOMET;
- разработку технического протокола сличений стандартных образцов;
- рассылку материалов сличаемых стандартных образцов для проведения измерений;
- обработку результатов измерений;
- формирование отчета по результатам сличений.

2.8 Сличения стандартных образцов не заменяют и не подменяют:

- определение метрологических характеристик стандартных образцов,
- установление метрологической прослеживаемости стандартных образцов.

3 Содержание сличений стандартных образцов

3.1 Сличение стандартных образцов предусматривает рассылку НМИ-пилотом сличаемых стандартных образцов в предварительно выбранную измерительную лабораторию.

3.2 Сличение стандартных образцов проводятся в одной лаборатории:

а) в лаборатории с признанными по результатам ключевых сличений Международного Бюро Мер и Весов измерительными возможностями;

б) в лаборатории, соответствующей критериям по п. 3.3 (если выбор лаборатории по п. а) 3.2 затруднителен).

3.3 Выбор лаборатории, осуществляющей измерения в рамках сличения стандартных образцов, проводят с учетом сведений:

- о владении лабораторией необходимым методом (методикой) измерений, оборудованием;
- об опыте участия лаборатории в сличениях, в том числе международных, в межлабораторных сравнительных испытаниях;
- о соответствии лаборатории требованиям [1].

Примечания:

1 Измерения, проводимые в рамках сличений, следует проводить в незаинтересованной компетентной лаборатории.

2 При выборе лаборатории для проведения измерений предпочтение следует отдавать референтной лаборатории, результаты измерений которой прослеживаемы к единице величины, воспроизводимой национальным эталоном, измерительные которого подтверждены в рамках ключевых сличений, сличений КОOMET.

3.4 Измерения значений аттестуемых характеристик стандартных образцов в лаборатории в рамках сличений должны проводиться в условиях повторяемости по методу (методике) измерений, выбранной при участии НМИ-пилота с учетом положений п.4.2.1.

3.5 Алгоритм обработки результатов измерений, полученных в рамках сличения стандартных образцов приведен в Приложении А.

4. Порядок проведения работ по сличению

4.1 Планирование и регистрация сличения

4.1.1 Предложения о проведении сличения стандартных образцов в рамках КООМЕТ выдвигают НМИ стран-членов КООМЕТ в порядке, предусмотренном правилами и процедурами КООМЕТ.

4.1.2 Подготовка и регистрация темы по сличению стандартных образцов осуществляется согласно Правилам процедуры КООМЕТ СООМЕТ D2/2010.

4.1.3 ТК 1.12 «Стандартные образцы» КООМЕТ осуществляет ведение Программы сличений стандартных образцов КООМЕТ.

4.1.4 Работы по теме сличения стандартных образцов в рамках предлагаемой темы КООМЕТ, согласованной темы КООМЕТ, а также работы при подготовке промежуточного и окончательного отчетов по теме осуществляются согласно Правилам процедуры КООМЕТ СООМЕТ D2/2010.

4.1.5 Организационные и финансовые вопросы проведения сличения стандартных образцов структурные и рабочие органы КООМЕТ решают в автономном порядке с учетом их соподчиненности.

4.2 Организация сличений

4.2.1. НМИ-пилот должен принять решения по следующим вопросам:

- выбрать стандартные образцы для сличения в рамках КООМЕТ;
- составить список организаций, предоставляющих стандартные образцы для сличения в рамках КООМЕТ, включающий полную информацию о их почтовых и электронных адресах;
- выбрать тип сличения стандартных образцов (парное или множественное);
- выбрать организацию-участника сличения стандартных образцов, которая будет проводить измерения в рамках сличения стандартных образцов;
- выбрать метод (методику) измерений для проведения измерений в рамках сличения стандартных образцов;
- определить период времени, в течении которого следует провести сличения стандартных образцов; установить подробный график работы, средства и маршруты транспортирования стандартных образцов;
- определить порядок действий при срыве сроков выполнения работ в рамках сличений стандартных образцов.

Примечания:

1. Выбор методики (метода) измерений, используемой при сличении стандартных образцов, следует проводить, учитывая:

- назначение стандартных образцов, используемых для сличения;
- методы (методики) измерений, для метрологического обеспечения которых предназначены сличаемые стандартные образцы;
- диапазон измерений, в который должны попадать результаты измерений, получаемые при сличении стандартных образцов.

2. Методика измерений, используемая при сличении, должны быть валидирована лабораторией, осуществляющей измерения в рамках сличения.

4.2.2. НМИ-пилот должен обеспечить стандартными образцами лабораторию, осуществляющую измерения в рамках сличения. При срыве сроков сличения НМИ-пилоту следует пересмотреть график сличения стандартных образцов и проинформировать об этом участников сличения.

4.2.3. НМИ-пилот разрабатывает технический протокол сличения. Технический протокол и график сличения стандартных образцов НМИ-пилот направляет непосредственно участникам сличения стандартных образцов, а также в ТК и Секретариат КООМЕТ.

4.2.4. Координатор должен периодически (один раз в полугодие) информировать председателя ТК о ходе сличения стандартных образцов.

5. Технический протокол сличения

5.1. Технический протокол сличения стандартных образцов должен содержать описание последовательности действий при проведении сличения стандартных образцов, а именно:

- описание стандартных образцов: наименование, сведения об утверждении, технические и метрологические характеристики стандартных образцов (с указанием диапазона допускаемых аттестованных значений), сведения об однородности и стабильности;
- рекомендации по обращению со стандартными образцами в условиях транспортирования, хранения, распаковки, полный перечень содержания упаковки стандартных образцов, вес и размер упакованного места и т.д.;
- условия и способ применения стандартных образцов во время измерений;
- сведения об организации, которая будет проводить измерения в рамках сличения стандартных образцов;
- сведения или описание метода (методики) измерений, сведения о прослеживаемости результатов измерений;
- перечень основных составляющих неопределенности результата измерений, которые оценивает участник сличения, осуществляющий измерения (НМИ-участники сличения в дополнение может добавить и другие составляющие, которые он считает существенными), и рекомендации по способу оценки неопределенности;
- форму представления результатов измерений;
- результаты измерений должны быть представлены в НМИ-пилот не позднее одного месяца после окончания измерений в лаборатории.

5.2 Технический протокол сличения стандартных образцов разрабатывает НМИ-пилот.

5.3 Рекомендуемая форма Технического протокола приведена в Приложении Б к настоящей рекомендации.

6 Подготовка отчета по сличениям

6.1 НМИ-пилот несет основную ответственность за подготовку отчета по сличению стандартных образцов в рамках КООМЕТ.

6.2 Результаты измерений, поступающие в НМИ-пилот, не разглашаются до тех пор, пока организация, осуществляющая измерения в рамках сличений не пришлет результаты своих измерений. Результат измерений не является полным без приведения бюджета неопределенности.

6.3 НМИ-пилот анализирует результаты сличений. Если данные какого-либо участника существенно выделяются, НМИ-пилот информирует об этом данного участника и предлагает проверить результаты на наличие ошибок статистической обработки. Если эта проверка не выявляет ошибку, результаты измерений этого участника оставляют неизменными.

6.4 НМИ-пилот (или рабочая группа, если она была создана) подготавливает предварительный отчет (отчет А) по сличениям и рассылает его участникам сличения для обсуждения и сбора замечаний. Отчет А содержит результаты, полученные в рамках сличений.

6.5 С учетом замечаний и предложений НМИ-участников и других участников сличений НМИ-пилот формирует и рассылает участникам сличений окончательный отчет (отчет В).

6.6 Отчет должен содержать алгоритм обработки данных, представленных участниками сличений.

6.7 После утверждения отчета В и его одобрения результаты сличений подлежат опубликованию.

6.8 Краткую форму окончательного отчета НМИ-пилот направляет в Секретариат КООМЕТ.

6.9 Рекомендуемая форма отчета приведена в Приложении В. Рекомендуемый алгоритм обработки результатов сличений стандартных образцов приведен в Приложении А.

7. Сведения о сличениях

7.1 Результаты сличения стандартных образцов могут быть представлены для опубликования на сайте КООМЕТ данных по калибровочным и измерительным возможностям НМИ стран-членов КООМЕТ.

Примечание - Процедура проведения работ для опубликования сведений на сайте КООМЕТ данных по калибровочным и измерительным услугам метрологических лабораторий (центров) стран-партнеров приведена в документе КООМЕТ R/GM/23:2014 «Процедура формирования и опубликования на web-ресурсах КООМЕТ информационных данных о калибровочных и измерительных услугах НМИ стран-членов КООМЕТ»

7.2 Результаты сличения стандартных образцов стран-членов KOOMET публикуются в метрологических журналах. После опубликования они могут быть использованы в других статьях или устных выступлениях.

7.3 Результаты сличений, проводимых в рамках ключевых, дополнительных сличений, проходят процедуру рассмотрения в соответствии с рекомендацией COOMET R/GM/11:2010.

8 Выдача свидетельства участникам сличений

Порядок проведения работ по сличению стандартных образцов в рамках KOOMET предусматривает выдачу участникам сличений Свидетельства об участии в сличениях стандартных образцов. Форма Свидетельства об участии в сличениях стандартных образцов в рамках KOOMET приведена в Приложении Г к рекомендации.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ СЛИЧЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КООМЕТ

А.1 Общие положения

В Приложении А рекомендации приведены рекомендуемые алгоритмы обработки:

- парного сличения стандартных образцов (А.3);
- множественного сличения стандартных образцов (А.4);

А.2 Используемые обозначения

В Приложении А рекомендации использованы следующие сокращения и принятые обозначения:

- A_j - аттестованное значение j -го стандартного образца;
- x_{ij} - результат измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца;
- n – число результатов измерений;
- x_{refj} - опорное значение сличения j -го стандартного образца;
- $u(x_{refj})$ - суммарная стандартная неопределенность опорного значения j -го стандартного образца;
- $U(A_j)$ - расширенная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца;
- $U_{rel}(A_j)$ - относительная расширенная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца;
- $u_{rel}(A_j)$ - относительная стандартная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца;
- k - коэффициент охвата;
- $d_{j,rel}$ - относительная степень эквивалентности j -го стандартного образца;
- $u(d_{j,rel})$ - стандартная неопределенность относительной степени эквивалентности сличения j -го стандартного образца;
- $u_{rel}(x_{refj})$ - относительная суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{refj} ;
- $u(x_{refj})$ - суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{refj} ;
- $U(d_{j,rel})$ - расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности сличения j -го стандартного образца;
- $d_{1,2,rel}$ - парная разность относительной степени эквивалентности парного сличения 1-го и 2-го стандартных образцов;
- $u(d_{1,2,rel})$ - стандартная неопределенность парной разности относительной степени эквивалентности парного сличения 1-го и 2-го стандартных образцов;
- α - член опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов;
- β - член опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов;
- ε_j - остаточная случайная погрешность;
- A_j' - прогнозируемое значение аттестованной характеристики j -го стандартного образца;
- $\bar{x}_j$ - среднее значение результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца, полученных в условиях повторяемости;
- $\bar{x}_j'$ - среднее прогнозируемое значение результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца, рассчитанное с применением опорной зависимости с учетом $\bar{x}_j$;

- $u(\bar{x}_j)$ - суммарная стандартная неопределенность среднего значения результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца;
- $u(\alpha)$ - стандартная неопределенность члена α опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов;
- $u(\beta)$ - стандартная неопределенность члена β опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов;
- K_p – число стандартных образцов, представленных p -м участником сличения;
- $D_{kp,rel}$ - относительная степень эквивалентности p -го участника сличения;
- $U(D_{kp,rel})$ - расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности p -го участника сличений;
- $u(D_{k3,rel})$ - стандартная неопределенность относительной степени эквивалентности.

А.3 Алгоритм обработки результатов измерений в рамках парного сличения стандартных образцов

А.3.1 Общие требования

Выбранные для сличения стандартные образцы должны иметь аттестованные значения, попадающие в один диапазон измерений:

- методики измерений, для которой они предназначены;
- методики измерений, которая используется при проведении экспериментальных работ при проведении сличения стандартных образцов.

Измерения значения аттестованной характеристики стандартных образцов проводят в лаборатории, соответствующей требованиям, представленным в п. 3.2-3.3.

Измерения в лаборатории проводят по выбранной методике (методу) измерений в условиях повторяемости. Минимальное число результатов измерений аттестованной характеристики в каждом сличаемом стандартном образце – не менее двух. При проведении работ по сличению стандартных образцов получают $2n$ результатов x_{i1} и x_{i2} (результаты с индексом 1 относятся к первому стандартному образцу, а результаты с индексом 2 - ко второму стандартному образцу), число результатов для каждого стандартного образца равно n .

А 3.2 Обработка результатов измерений, полученных в рамках сличения, включает:

- расчет опорного значения парного сличения стандартных образцов;
- расчет относительной степени эквивалентности сличения стандартных образцов - относительной разности между опорным значением и соответствующим аттестованным значением стандартных образцов, сопоставление полученных результатов;
- расчет парной разности относительных степеней эквивалентности сличения стандартных образцов и оценивание полученных результатов.

А.3.3 Расчет опорного значения парного сличения стандартных образцов

Опорные значения парного сличения рассчитывают по формуле (А.3.1), (А.3.2) для каждого из сличаемых стандартных образцов на основании результатов измерений аттестованной характеристики, полученных для каждого сличаемого стандартного образца.

$$x_{ref\ 1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i1}}{n} \quad (A.3.1)$$

$$x_{ref\ 2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i2}}{n} \quad (A.3.2)$$

Рассчитывают суммарную стандартную неопределенность опорных значений x_{ref1} и x_{ref2} - $u(x_{ref1})$ и $u(x_{ref2})$ с учетом рекомендаций [4].

А.3.4 Расчет относительной степени эквивалентности сличения стандартных образцов, сопоставление полученных результатов

Расчет относительной степени эквивалентности стандартных образцов $d_{j,rel}$ - относительной разности между опорным значением x_{ref1} и x_{ref2} и соответствующим аттестованным значением стандартных образцов A_1 и A_2 проводят по формулам

$$d_{1,rel} = \left(\frac{A_1 - x_{ref1}}{x_{ref1}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{A_1}{x_{ref1}} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad (A.3.3)$$

$$d_{2,rel} = \left(\frac{A_2 - x_{ref2}}{x_{ref2}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{A_2}{x_{ref2}} - 1 \right) \cdot 100\%. \quad (A.3.4)$$

Стандартную неопределенность относительной степени эквивалентности сличения первого стандартного образца $d_{1,rel}$ - $u(d_{1,rel})$ рассчитывают по формуле

$$u(d_{1,rel}) = \frac{A_1}{x_{ref1}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_1) + u_{rel}^2(x_{ref1})}. \quad (A.3.5)$$

Стандартную неопределенность относительной степени эквивалентности сличения второго стандартного образца $d_{2,rel}$ - $u(d_{2,rel})$ рассчитывают по формуле

$$u(d_{2,rel}) = \frac{A_2}{x_{ref2}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_2) + u_{rel}^2(x_{ref2})}, \quad (A.3.6)$$

где:

- $u_{rel}(A_j)$ - относительная стандартная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца (в %), рассчитанная с учетом известного значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения стандартного образца $U_{rel}(A_j)$ (в %) и коэффициента охвата k по формуле

$$u_{rel}(A_j) = \frac{U_{rel}(A_j)}{k}; \quad (A.3.7)$$

где:

- $u_{rel}(x_{refj})$ - относительная суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{refj} (в%), рассчитанная по формуле:

$$u_{rel}(x_{refj}) = \frac{u(x_{refj})}{x_{refj}} \cdot 100\%, \quad (A.3.8)$$

где: - $u(x_{refj})$ - суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{refj} .

Примечание - Вывод формул (А.3.5) и (А.3.6) представлен в Приложении Е.

Расширенную неопределенность относительной степени эквивалентности сличения j -го стандартного образца $U(d_{j,rel})$ рассчитывают по формуле

$$U(d_{j,rel}) = 2 \cdot u(d_{j,rel}). \quad (A.3.9)$$

Заявленные метрологические характеристики j -го стандартного образца подтверждаются с вероятностью 0,95, если выполняется условие

$$|d_{j,rel}| \leq U(d_{j,rel}). \quad (A.3.10)$$

А.3.5 Расчет парной разности относительных степеней эквивалентности парного сличения стандартных образцов, оценивание полученных результатов.

Расчет парной разности относительной степени эквивалентности парного сличения стандартных образцов $d_{1,2,rel}$ и неопределенности $u(d_{1,2,rel})$ проводят по формуле

$$d_{1,2,rel} = d_{1,rel} - d_{2,rel}, \quad (A.3.11)$$

$$u(d_{1,2,rel}) = \sqrt{u^2(d_{1,rel}) + u^2(d_{2,rel}) - 2\text{cov}(d_{1,rel}, d_{2,rel})} \quad , \quad (\text{A.3.12})$$

где $\text{cov}(d_{1,rel}, d_{2,rel})$ - ковариация $d_{1,rel}, d_{2,rel}$.

Проводят сравнение

$$|d_{1,2,rel}| < 2 \cdot u(d_{1,2,rel}) \quad . \quad (\text{A.3.13})$$

Если выполняется неравенство (A.3.13), то различие между $d_{1,2,rel}$ признают незначимым, что может свидетельствовать о взаимозаменяемости стандартных образцов.

Примечание – Положительные результаты, полученные при оценивании по уравнениям (A.3.10) и (A.3.13) свидетельствуют о том, что изготовители стандартных образцов, представившие стандартные образцы на сличение, демонстрируют возможность выпуска стандартных образцов, сопоставимых при их применении по степени эквивалентности.

A.4 Множественное сличение стандартных образцов

A.4.1 Общие требования

Множественное сличение стандартных образцов проводят для трех или более стандартных образцов, соответствующих требованиям п. 2.3 настоящей рекомендации.

Измерения значения аттестованной характеристики стандартных образцов проводят в лаборатории, соответствующей требованиям, представленным в п. 3.2-3.3.

Измерения в лаборатории проводят по выбранной методике (методу) измерений в условиях повторяемости. Минимальное число результатов измерений аттестованной характеристики в каждом сличаемом стандартном образце в условиях повторяемости n – не менее двух. Измеряют значение аттестованной характеристики для J сличаемых стандартных образцов в условиях повторяемости. При проведении работ по сличению стандартных образцов в условиях повторяемости получают n результатов измерений x_i (где i – индекс i -го результата измерений для j -го стандартного образца, j – индекс j -го стандартного образца).

A.4.2 Обработка результатов измерений, полученных в рамках сличения, включает:

- установление взаимно согласующихся аттестованных значений сличаемых стандартных образцов;
- расчет относительной степени эквивалентности стандартных образцов;
- расчет стандартной и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов;
- сопоставление относительной степени эквивалентности и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности стандартных образцов.

A.4.3 Установление взаимно согласующихся аттестованных значений сличаемых стандартных образцов

В случае применения высокоточных методик измерений для измерения значения аттестованной характеристики стандартных образцов в рамках сличения между аттестованными и найденными значениями может быть установлена функциональная зависимость, которая по аналогии с «опорным значением» сличения может рассматриваться как «опорная зависимость» сличения стандартных образцов. Модель «опорной зависимости» сличения стандартных образцов может быть представлена так:

$$x = \alpha + \beta \cdot A + \varepsilon \quad , \quad (\text{A.4.1})$$

где: x - значение результата измерений аттестованной характеристики стандартного образца, полученное в условиях повторяемости;

A - аттестованное значение стандартного образца;

α и β - члены линейной зависимости;

ε - остаточная случайная погрешность.

Примечания:

1 Подход, основанный на применении «опорной зависимости», применяемый при сличении нескольких материалов, стандартных образцов описан в ряде публикаций, например [6-8], в некоторых из которых использован параметрический бутстреп-анализ Монте-Карло.

2 В качестве примера на рис. A.1 приведена зависимость $x_j = f(A_j)$ для пяти сличаемых стандартных образцов для наглядного представления.

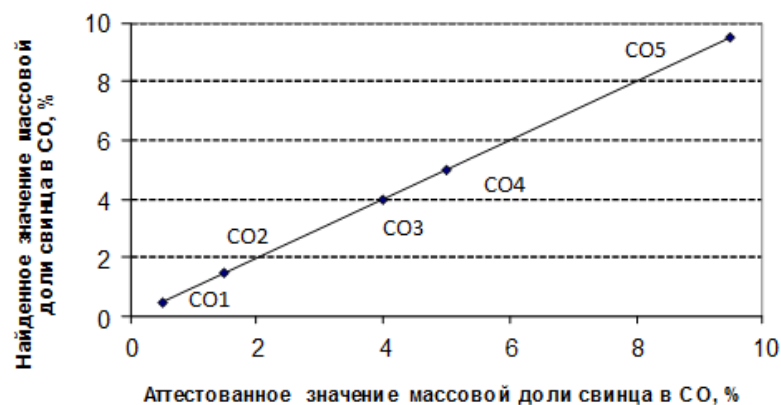


Рис. А.1 Опорная зависимость $X_j = f(A_j)$ для пяти сличаемых стандартных образцов.

В целях установления взаимно согласующихся значений аттестованных характеристик стандартных образцов следует рассчитать параметр ε по формуле

$$\varepsilon_j = (A_j - A'_j) \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2 / J}, \quad (\text{А.4.2})$$

где ε_j^2 - параметр, вычисляемый по формуле

$$\varepsilon_j^2 = \left[\frac{(A_j - A'_j)^2}{U(A_j)/2} \right] + \left[\frac{(\bar{x}_j - \bar{x}_j')^2}{u(\bar{x}_j)} \right], \quad (\text{А.4.3})$$

где: A_j - аттестованное значение аттестованной характеристики j -го стандартного образца;

A'_j - прогнозируемое значение аттестованной характеристики j -го стандартного образца, рассчитанное с применением уравнения опорной зависимости с учетом $\bar{x}_j$;

$\bar{x}_j$ - среднее значение результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца, полученных в условиях повторяемости;

$\bar{x}_j'$ - среднее прогнозируемое значение результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца, рассчитанное с применением опорной зависимости с учетом $\bar{x}_j$;

$U(A_j)$ - расширенная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца;

$u(\bar{x}_j)$ - суммарная стандартная неопределенность среднего значения результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца.

Прогнозируемое значение аттестованной характеристики j -го стандартного образца A'_j и прогнозируемое значение результата измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца $\bar{x}_j'$ устанавливают соответственно на основании известных данных $\bar{x}_j$ и A_j по заранее установленной опорной зависимости $\bar{x}_j = \alpha + \beta \cdot A_j$, обработанной по методу наименьших квадратов.

Среднее значение результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца, полученных в условиях повторяемости, вычисляют по формуле

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}}{n}. \quad (\text{А4.4})$$

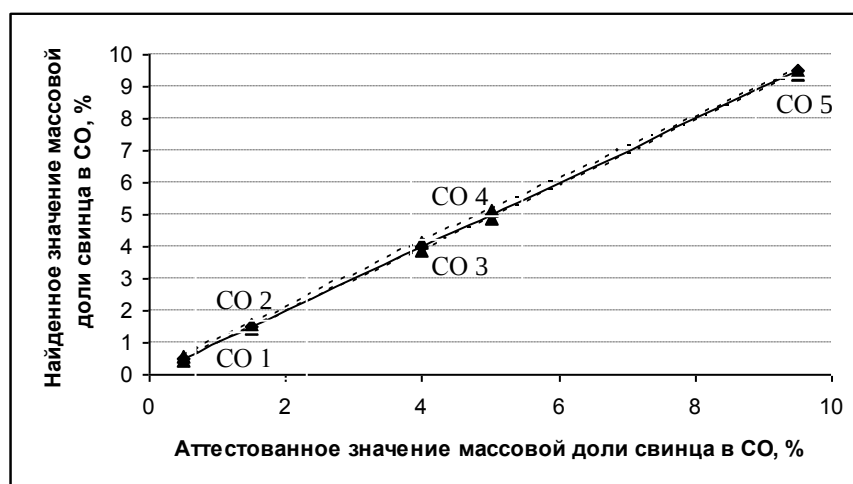
Значение ε_j для каждого стандартного образца рассчитывают по соответствующим значениям ε_j^2 . Значения ε_j могут быть интерпретированы как значения стандартного отклонения результатов от опорной зависимости. Знак «+» или «-» ε_j означает больше или меньше аттестованное значение j -го стандартного образца, чем его прогнозируемое значение.

Для установления взаимно согласующихся значений аттестованных характеристик сличаемых стандартных образцов необходимо построить опорную зависимость $\bar{x}_j = \alpha + \beta \cdot A_j$ с представлением расширенной неопределенности опорной зависимости, рассчитанной с учетом значений ε_j и коэффициента охвата $k = 2$.

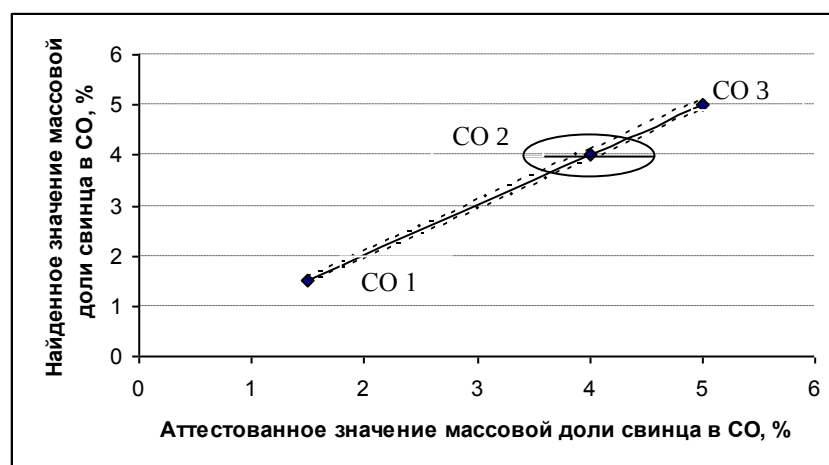
Таблица А.1 Форма представления данных, необходимых для обработки в рамках множественного сличения стандартных образцов.

№	Индекс СО	A_j , мг/дм ³	$u(A_j) = \frac{U(A_j)}{2}$	$\bar{x}_j$, мг/дм ³	$u(\bar{x}_j)$	α	β	$\bar{x}_j'$, мг/дм ³	A_j' , мг/дм ³	ε_j^2	ε_j
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1											
...											
J											

Пример – В качестве примера на рис. А.2 приведена опорная зависимость множественного сличения стандартных образцов состава шлака.



а)



б)

Рис. А.2 Пример опорной зависимости множественного сличения пяти стандартных образцов состава шлака (а), пример графического представления случая совпадения аттестованного значения сличаемого стандартного образца в пределах его расширенной неопределенности с опорной зависимостью (б).

В целях установления взаимно согласующихся аттестованных значений сличаемых стандартных образцов следует установить, совпадают ли аттестованные значения сличаемых стандартных образцов в пределах их расширенной неопределенности с опорной зависимостью множественного сличения стандартных образцов. В случае, если это условие для сличаемых стандартных образцов выполняется (рис. А.2 (б)), то взаимная согласованность аттестованных значений сличаемых стандартных образцов принимается.

Примечание - В случае, если для какого-то из сличаемых стандартных образцов аттестованное значение в пределах их расширенной неопределенности не совпадает с опорной зависимостью, необходимо провести тщательный анализ полученных результатов, исходных данных для принятия решения относительно участия в сличении рассматриваемого стандартного образца и/или проведения дополнительных экспериментальных исследований.

А.4.4 Расчет относительной степени эквивалентности стандартных образцов

Для случая множественного сличения стандартных образцов расчет относительной степени эквивалентности для каждого j -го сличаемого стандартного образца проводят с учетом построенной опорной зависимости $\bar{x}_j = \alpha + \beta \cdot A_j$ по формуле

$$d_{j,rel} = \frac{A_j - A_j'}{A_j'} \cdot 100\% = \frac{A_j - (\bar{x}_j - \alpha) / \beta}{(\bar{x}_j - \alpha) / \beta} \cdot 100\% = \left(\frac{A_j \cdot \beta}{\bar{x}_j - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad (A.4.5)$$

где:

- α и β - члены опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов, рассчитанные по методу наименьших квадратов;

- A_j - аттестованное значение аттестованной характеристики j -го стандартного образца;

A_j' - прогнозируемое значение аттестованной характеристики j -го стандартного образца, рассчитанное с применением уравнения опорной зависимости с учетом $\bar{x}_j$.

А.4.5 Расчет стандартной и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности стандартных образцов

Стандартную неопределенность относительной степени эквивалентности для j -го стандартного образца (в %) рассчитывают по формуле

$$u(d_{j,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\beta}{\bar{x}_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(A_j) + \left(\frac{A_j}{\bar{x}_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(\beta) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(\bar{x}_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\bar{x}_j) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(\bar{x}_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\alpha)}, \quad (A.4.6)$$

где:

- $u(A_j)$ - стандартная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца;

- $u(\bar{x}_j)$ - суммарная стандартная неопределенность среднего значения результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца;

- $u_{rel}(\alpha)$ - стандартная неопределенность члена α опорной зависимости;

- $u_{rel}(\beta)$ - стандартная неопределенность члена β опорной зависимости.

Примечания:

1. Стандартная неопределенность члена α опорной зависимости - $u(\alpha)$ и стандартная неопределенность члена β опорной зависимости - $u(\beta)$ могут быть рассчитаны по формулам, представленным в Приложении Ж, или с применением соответствующих статистических программ.

2. Вывод формул (А.4.6) представлен в Приложении Е.

Расширенную неопределенность относительной степени эквивалентности для j -го стандартного образца рассчитывают по формуле

$$U(d_{j,rel}) = 2 \cdot u(d_{j,rel}). \quad (A.4.7)$$

А.4.6 Сопоставление относительной степени эквивалентности с расширенной неопределенностью относительной степени эквивалентности стандартных образцов

Сопоставление относительной степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов с расширенной неопределенностью относительной степени эквивалентности проводят на основании следующего условия

$$|d_{j,rel}| \leq U(d_{j,rel}) \quad (\text{А.4.8})$$

Заявленные метрологические характеристики j -го стандартного образца подтверждаются с вероятностью 0,95, если условие (А.4.8) выполняется.

Примечание – Результаты расчета относительной степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов могут быть представлены графически. В качестве примера на рис. А.3 приведена графическая зависимость относительной степени эквивалентности и аттестованного значения массовой доли меди (%) сличаемых стандартных образцов шлаков.

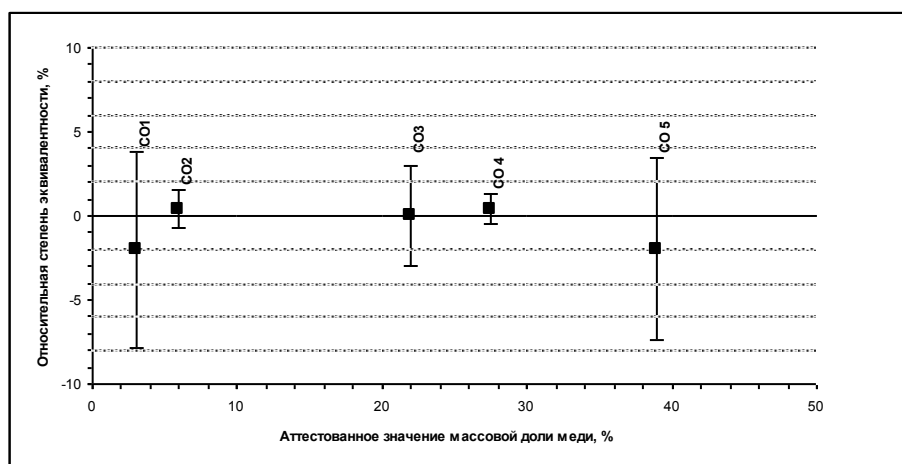


Рис. А.3 Зависимость относительной степени эквивалентности и соответствующих аттестованных значений массовой доли меди в сличаемых стандартных образцах шлаков.

Примечание - Результаты рис. А.3 свидетельствуют о том, что при сличении стандартных образцов, имеющих различные аттестованные значения массовой доли меди, для всех стандартных образцов продемонстрирована относительная степень эквивалентности не более 2 %. Для всех стандартных образцов продемонстрировано выполнение условия (А.4.8).

А.5 Оценивание степени эквивалентности участников сличений, представивших несколько стандартных образцов для сличения

В случае, если каждый p -й участник сличения представил на сличение K_p стандартных образцов, то относительная степень эквивалентности p -го участника сличения $D_{kp,rel}$ может быть рассчитана по формуле

$$D_{kp,rel} = \frac{\sum_{kp=1}^{K_p} d_{j,rel}}{K_p}, \quad (\text{А.5.1})$$

где: K_p – число стандартных образцов, представленных участником сличения;

$d_{kp,rel}$ - относительная степень эквивалентности стандартных образцов, представленных p -м участником сличения.

Расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности p -го участника сличений рассчитывается по формуле

$$U(D_{kp,rel}) = 2 \cdot u(D_{kp,rel}), \quad (\text{А.5.2})$$

где $u(D_{kp,rel})$ - стандартная неопределенность относительной степени эквивалентности, рассчитываемая по формуле

$$u(D_{I,rel}) = \begin{cases} u(d_{1,rel}), & \text{где } Kp = 1; \\ \frac{\sum_{k=1}^{Kp} u(d_{j,rel})^2}{Kp} + \left(\frac{\sum_{k=1}^{Kp} (d_{j,rel} - D_{kp,rel})^2}{Kp - 1} \right)^2, & \text{где } Kp > 1 \end{cases} \quad (A.5.3)$$

Примечание – Полученные результаты расчета относительной степени эквивалентности участников сличений могут быть представлены графически. В качестве примера на рис. А.4 приведены относительные степени эквивалентности участников сличений – изготовителей стандартных образцов шлаков.

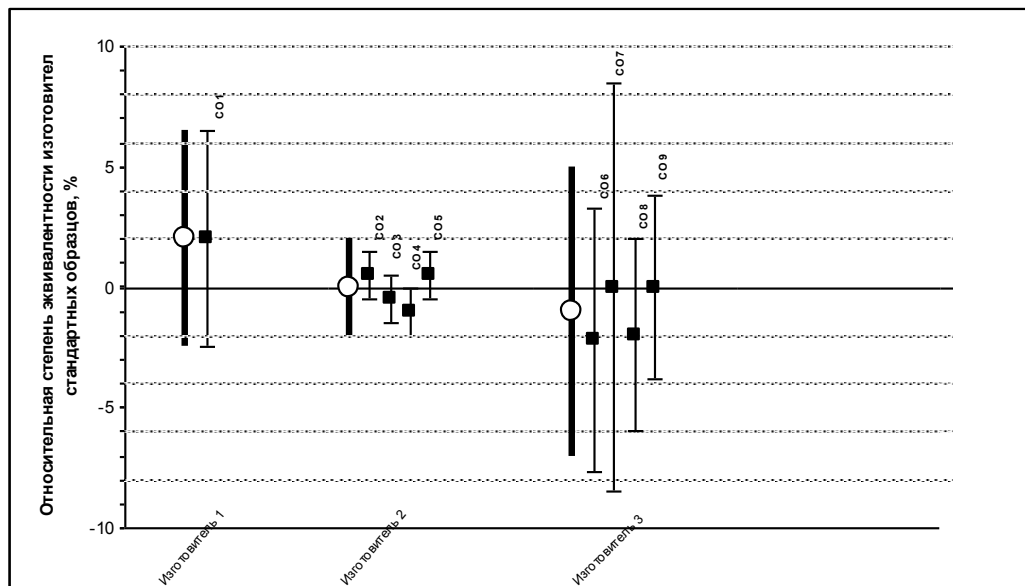


Рис. А.4 Относительные степени эквивалентности участников сличений – изготовителей стандартных образцов шлаков (выделены жирным шрифтом).

В случае, если взаимная согласованность стандартных образцов подтверждена, выполнено условие (А.4.8), относительные степени эквивалентности участников сличений совпадают в пределах расширенной неопределенности полностью или частично, перекрывая «0», можно сделать вывод о том, что участники сличений подтвердили способность выпуска взаимосогласованных стандартных образцов, обеспечивающих сопоставимость измерений в лабораториях-потребителях при применении этих стандартных образцов.

В случае, если одно из вышеперечисленных условий не выполняется, следует провести детальный анализ полученных результатов, в том числе анализ результатов, полученных в рамках сличений в другой(их) привлекаемой(ых) компетентной(ых) лаборатории(ях).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ФОРМА ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОТОКОЛА ПИЛОТНОГО СЛИЧЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КООМЕТ

Статус и дата составления ТП
(«Проект» или Утвержденный»)

№ ПРОЕКТА КООМЕТ

НАЗВАНИЕ ПРОЕКТА

ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОТОКОЛ

Название и аббревиатура НМИ-пилота:

Контактное лицо:

Почтовый адрес:

Телефон:

Факс:

Электронная почта:

Описание проекта

Указывают цель и основные особенности сличений, в том числе тип сличений (парное, множественное).

1. Участники сличений

Указывают сведения об организации(ях)-изготовителях сличаемых стандартных образцов, организации(ях), которая(ые) будет(ут) проводить измерения в рамках сличений стандартных образцов

№	Организации, принимающие участие в сличениях	Аббревиатура организации, принимающей участие в сличениях	Адрес	Контактное лицо	Электронная почта, телефон, факс

2. Организация сличений

Указывают:

- вид сличений (парное или множественное);
- описание принципа сличений;
- график сличений.

3. Сведения о стандартных образцах

Указывают:

- наименование стандартных образцов, представленных на сличения;
- сведения об утверждении типа стандартных образцов;
- метрологические характеристики стандартных образцов (диапазон допускаемых аттестованных значений, неопределенность аттестованных значений);
- номер партии, дата выпуска;
- описание (технические характеристики) стандартных образцов;
- сведения о метрологической прослеживаемости стандартных образцов (если известны).

4. Рекомендации по обращению со стандартными образцами

Указывают:

- средства и маршруты транспортирования каждого из стандартных образцов;
- условия транспортирования стандартных образцов;
- последовательность действий в НМИ или лаборатории, участвующей в эксперименте, при упаковке стандартных образцов для пересылки следующему участнику сличений (если предусмотрено);
- последовательность действий в НМИ или лаборатории, участвующей в эксперименте, при распаковке стандартных образцов;
- условия хранения стандартных образцов;
- условия и способ применения стандартного образца во время измерений.

5. Методика измерений

В разделе указывают требования к:

- методу(ам) (методике(ам)) измерений, используемым при сличении;
- используемым средствам измерений;
- изложению методики измерений, которые должны быть учтены при представлении лабораторией-участницей отчета об измерениях;
- к контролю точности результатов измерений (для межлабораторного сличения);
- объему, последовательности и условиям проведения измерений.

6. Форма представления результатов измерений

Раздел должен включать требования к:

- информации об условиях проведения измерений (метод(ы) измерений, методика(и) измерений, сведения о метрологическом обеспечении используемых средств измерений, о контроле точности результатов измерений (при межлабораторном сличении), о подтвержденной измерительной возможности лаборатории (при проведении сличений в одной лаборатории));
- форме представления результатов измерений аттестованной(ых) характеристики(ик) стандартных образцов, полученных при проведении сличений;
- форме представляемого бюджета неопределенности:

Стандартная неопределенность	А	В
Составляющие		
1		
2		
...		
Суммарная стандартная неопределенность		
Расширенная неопределенность ($k=2$)		
Уровень доверия		

7. Оценивание результатов сличений

Раздел должен включать указание на рекомендованную КОOMET процедуру оценивания данных сличений или оригинальную методику. В последнем случае желательно пояснение, почему рекомендованные процедуры менее предпочтительны в данном конкретном случае.

8. Отчет по результатам сличений

Раздел включает требования к отчету (тип А, Б), который должен быть сформирован по результатам сличений, информацию об организациях, которым будет представлен отчет для рассмотрения.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ФОРМА ОТЧЕТА
СЛИЧЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КООМЕТ

ТИП ОТЧЕТА (А, Б)

№ ПРОЕКТА КООМЕТ

НАЗВАНИЕ ПРОЕКТА

ОТЧЕТ
(тип отчета *А* или *В*)

Название и аббревиатура НМИ-пилота:

Контактное лицо:

Почтовый адрес:

Телефон:

Факс:

Электронная почта:

Реферат

Текст

1. Введение

Указывают цель и основные особенности сличений, в том числе тип сличений (парное, множественное).

2. Сведения о стандартных образцах, представленных для сличений

Указывают:

- наименование стандартных образцов, представленных на сличения;
- сведения об утверждении типа стандартных образцов;
- метрологические характеристики стандартных образцов (диапазон допускаемых аттестованных значений, неопределенность аттестованных значений);
- номер партии, дата выпуска;
- описание (технические характеристики) стандартных образцов;
- сведения о метрологической прослеживаемости стандартных образцов (если известны).

3. Участники сличений

Указывают сведения об организации(ях)-изготовителях сличаемых стандартных образцов, организациях, которая(ые) будет(ут) проводить измерения в рамках сличений стандартных образцов

№	Организации, принимающие участие в сличениях	Аббревиатура организации, принимающей участие в сличениях	Адрес	Контактное лицо	Электронная почта, телефон, факс

4. Организация сличений

- Схема проведения сличений (круговые или радиальные или смешанные).
- Описание принципа сличений.
- График сличений.
- Маршруты транспортирования сличаемых стандартных образцов.

5. Описание методики измерений

Раздел должен содержать:

- описание измеряемой величины, условий измерений, используемых средств измерений;
- требования к методике измерений, которые должны быть учтены при представлении лабораторией-участницей отчета о измерениях;
- согласованное уравнение измерений с учетом вводимых поправок;
- в случае применения участниками собственных методик измерений, должно быть приведено описание этих методик;
- сведения о средстве измерений (эталон, стандартный образец), используемом для контроля точности результатов измерений.
- объем, последовательность и условия проведения измерений.

6. Результаты сличений

Раздел должен содержать:

- результаты измерений, полученные в рамках сличений и стандартные суммарные неопределенности этих результатов;
- бюджеты неопределенностей результатов измерений.

Стандартная неопределенность	A	B
Составляющие		
1		
2		
...		
Суммарная стандартная неопределенность		
Расширенная неопределенность (k=2)		
Уровень доверия		

7. Обработка результатов сличения

Раздел должен содержать алгоритм обработки данных в зависимости от выбранного типа сличений, приведенный в Приложении А.

EURO-ASIAN COOPERATION
OF NATIONAL
METROLOGICAL INSTITUTIONS

ЕВРО-АЗИАТСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО
ГОСУДАРСТВЕННЫХ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЙ

COOMET



KOOMET

СВИДЕТЕЛЬСТВО УЧАСТНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ ПО СЛИЧЕНИЮ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Настоящее Свидетельство удостоверяет, что

_____ указывают наименование участника сличений стандартных образцов -
изготовитель стандартных образцов, лаборатория, проводившая экспериментальные исследования

_____ указывается название изготовителя стандартного образца или лаборатории с указанием
организации, которой принадлежит лаборатория
(шрифт Times New Roman, 20)

_____ указывается страна (шрифт Arial, 16)

являлся участником _____
указывается вид экспериментальных работ (шрифт Arial, 14)

в проекте КООМЕТ _____
указывается номер проекта (шрифт Arial, 14)

_____ указывается название проекта (шрифт Arial, 16)

_____ указываются сроки выполнения проекта (месяц, год начала и конца), шрифт Comic Sans MS, 16

Проект организован _____
указывается название организации – координатора проекта (шрифт Monotype Corsiva, 16)

в соответствии с Программой КООМЕТ

Координатор _____
инициалы, фамилия координатора проекта, место работы, страна

Председатель ПК 1.12 «Стандартные образцы» _____
подпись Председателя, инициалы, фамилия

Секретариат ПК 1.12 «Стандартные образцы» КООМЕТ

_____ наименование организации, почтовый адрес Секретариата ПК 1.12 КООМЕТ

Телефон:

Факс:

E-mail:

Г.2 Форма приложения к Свидетельству участника экспериментальных работ по сличению стандартных образцов, представляемому изготовителю сличаемого стандартного образца

EURO-ASIAN COOPERATION
OF NATIONAL
METROLOGICAL INSTITUTIONS

COOMET



ЕВРО-АЗИАТСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО
ГОСУДАРСТВЕННЫХ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЙ

КООМЕТ

**ПРИЛОЖЕНИЕ
К СВИДЕТЕЛЬСТВУ УЧАСТНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ
ПО СЛИЧЕНИЮ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

Стандартные образцы, представленные на сличение

Параметры стандартных образцов	Сведения о стандартных образцах		
	1		Р
➤ наименование			
➤ метрологические характеристики			
➤ назначение			
➤ метрологическая прослеживаемость			
➤ изготовитель			

Перечень параметров стандартных образцов может быть расширен (при необходимости)

Сличения проведены

указывают сроки проведения сличений, наименование лаборатории(ий), при участии которой(ых)

проведены сличения (шрифт Times New Roman,20)

Результаты сличений

указывают результаты сличений стандартных образцов (шрифт Times New Roman,20)

Председатель ПК 1.12 «Стандартные образцы»

подпись Председателя, инициалы, фамилия

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

ПРИМЕРЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ СЛИЧЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Д.1 Пример обработки результатов измерений, полученных в рамках парного сличения стандартных образцов

Проведено парное сличение стандартных образцов массовой концентрации свинца в растворе – CO₁ и CO₂. Метрологические характеристики сличаемых стандартных образцов, результаты измерений, полученные в рамках сличений, приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1. Метрологические характеристики стандартных образцов, представленных на парное сличение, результаты измерений, полученные в рамках парного сличения.

Индекс СО	Метрологические характеристики СО		Результаты измерений массовой концентрации свинца, полученные в рамках сличений, x_{ij} , мг/дм ³
	Аттестованное значение массовой концентрации свинца, A_j , мг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения $U_{rel}(A_j)$, %, при $k=2$	
CO ₁	1,00	1,0	0,97 0,99 1,00 1,01 0,98 1,02 0,98 1,00 0,99 1,00
CO ₂	0,98	1,0	0,98 0,98 1,00 1,01 0,99 0,97 0,99 1,00 0,98 1,01

Проведен расчет опорного значения парного сличения для каждого из сличаемых стандартных образцов:

для CO₁:

$$x_{ref1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i1}}{n} = \frac{(0,97 + 0,99 + 1,00 + 1,01 + 0,98 + 1,02 + 0,98 + 1,00 + 0,99 + 1,00)}{10} = 0,99;$$

для CO₂:

$$x_{ref2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i2}}{n} = \frac{(0,98 + 0,98 + 1,00 + 1,01 + 0,99 + 0,97 + 0,99 + 1,00 + 0,98 + 1,01)}{10} = 0,99.$$

Проведен расчет относительной степени эквивалентности сличения стандартных образцов:

для CO₁:

$$d_{1,rel} = \left(\frac{A_1}{x_{ref1}} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{1,00}{0,99} - 1 \right) \cdot 100\% = 1,01\%;$$

для CO₂:

$$d_{2,rel} = \left(\frac{A_2}{x_{ref2}} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{0,98}{0,99} - 1 \right) \cdot 100\% = -1,01\%.$$

Проведен расчет стандартной неопределенности относительной степени эквивалентности стандартных образцов:

для CO₁:

$$u(d_{1,rel}) = \frac{A_1}{x_{ref1}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_1) + u_{rel}^2(x_{ref1})} = \frac{1,00}{0,99} \cdot \sqrt{0,5^2 + 2,02^2} = 2,10\%,$$

для CO₂:

$$u(d_{2,rel}) = \frac{A_2}{x_{ref2}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_2) + u_{rel}^2(x_{ref2})} = \frac{0,98}{0,99} \cdot \sqrt{0,5^2 + 2,02^2} = 2,08\%$$

где:

- $u_{rel}(A_1)$ - относительная стандартная неопределенность аттестованного значения CO₁ (в %), рассчитанная по формуле

$$u_{rel}(A_1) = \frac{U_{rel}(A_1)}{k} = \frac{1,0}{2} = 0,5\%;$$

- $u_{rel}(A_2)$ - относительная стандартная неопределенность аттестованного значения CO₂ (в %), рассчитанная по формуле

$$u_{rel}(A_2) = \frac{U_{rel}(A_2)}{k} = \frac{1,0}{2} = 0,5\%;$$

- $u_{rel}(x_{ref1})$ - относительная суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{ref1} (в %), рассчитанная по формуле:

$$u_{rel}(x_{ref1}) = \frac{u(x_{ref1})}{x_{ref1}} = \frac{0,02}{0,99} \cdot 100\% = 2,02\%;$$

- $u_{rel}(x_{ref2})$ - относительная суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{ref2} (в %), рассчитанная по формуле:

$$u_{rel}(x_{ref2}) = \frac{u(x_{ref2})}{x_{ref2}} = \frac{0,02}{0,99} \cdot 100\% = 2,02\%,$$

где: $u(x_{ref1})$ - суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{ref1} ;

- $u(x_{ref2})$ - суммарная стандартная неопределенность опорного значения x_{ref2} .

Проведен расчет расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности сличения CO₁

$$U(d_{1,rel}) = 2 \cdot u(d_{1,rel}) = 2 \cdot 2,10 = 4,20\%$$

и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности сличения CO₂

$$U(d_{2,rel}) = 2 \cdot u(d_{2,rel}) = 2 \cdot 2,08 = 4,16\%.$$

Сравнение относительной степени эквивалентности сличения CO₁ и CO₂ соответственно с расширенной неопределенностью относительной степени эквивалентности сличения CO₁ и CO₂ свидетельствует о том, что выполняется условие (А.3.13), т.е.:

для CO₁:

$$|d_{1,rel}| \leq U(d_{1,rel}), \text{ т.е. } |1,01| < 4,20,$$

для CO₂:

$$|d_{2,rel}| \leq U(d_{2,rel}), \text{ т.е. } |1,01| < 4,16,$$

что является подтверждением с вероятностью 0,95. заявленных метрологических характеристик сличаемых стандартных образцов. На рис. Д. 1 приведена зависимость относительной степени эквивалентности и соответствующих аттестованных значений массовой концентрации свинца в сличаемых стандартных образцах.

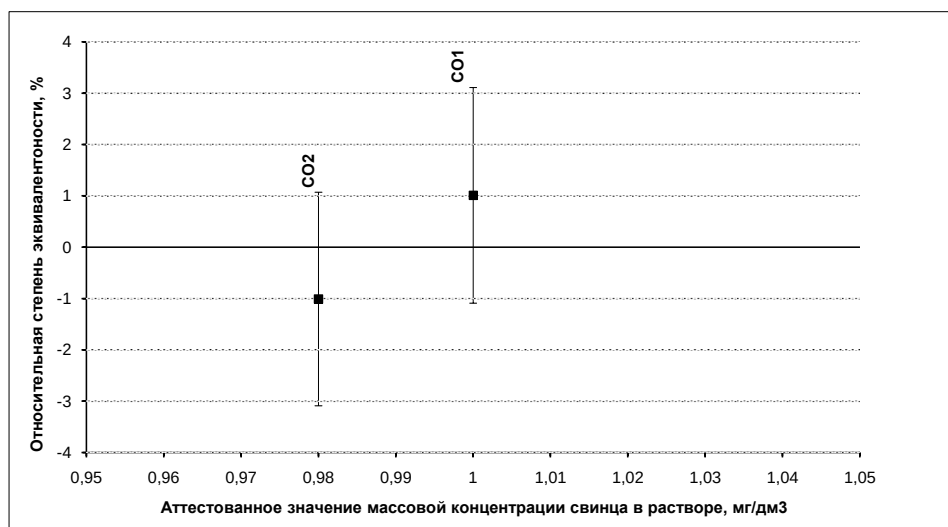


Рис. Д. 1 Зависимость относительной степени эквивалентности и соответствующих аттестованных значений массовой концентрации свинца в сличаемых стандартных образцах.

Парную разность относительных степеней эквивалентности парного сличения стандартных образцов рассчитали по формуле

$$d_{1,2,rel} = d_{1,rel} - d_{2,rel} = 1,01 - (-1,01) = 2,02,$$

стандартную неопределенность парной разности относительных степеней эквивалентности парного сличения стандартных образцов рассчитали по формуле

$$u(d_{1,2,rel}) = \sqrt{u^2(d_{1,rel}) + u^2(d_{2,rel}) - 2 \text{cov}(d_{1,rel}, d_{2,rel})} = \sqrt{2,10^2 + 2,08^2 - 2 \text{cov}(d_{1,rel}, d_{2,rel})} = 2,96.$$

Сравнение значения $d_{1,2,rel}$ со значением $(2 \cdot u(d_{1,2,rel}))$

$$|d_{1,2,rel}| < 2 \cdot u(d_{1,2,rel}), \text{ т.е. } 2,02 < 5,92.$$

свидетельствует о незначимости парной разности относительной степени эквивалентности парного сличения стандартных образцов $d_{1,2,rel}$ и характеризует возможность взаимной замены сличаемых стандартных образцов, имеющих одно и то же назначение.

Полученные результаты парного сличения стандартных образцов CO₁ и CO₂ продемонстрировали:

- а) возможность выпуска изготовителями стандартных образцов сопоставимых в части степени эквивалентности стандартных образцов CO₁ и CO₂;
- б) возможность взаимной замены сличаемых стандартных образцов CO₁ и CO₂ при их использовании в соответствии с назначением в целях получения сопоставимых результатов измерений, получаемых с применением этих стандартных образцов.

Д.2 Пример обработки результатов измерений, полученных в рамках множественного сличения стандартных образцов

Проведено множественное сличение стандартных образцов массовой концентрации меди в растворе изготовителя I (CO₁, CO₂, CO₃) и изготовителя II (CO₄, CO₅). Метрологические характеристики сличаемых стандартных образцов, результаты измерений, полученные в рамках сличений, приведены в таблице Д.2.

Таблица Д.2 Метрологические характеристики стандартных образцов, представленных на множественное сличение, результаты измерений, полученные в рамках множественного сличения.

Индекс СО	Метрологические характеристики СО		Результаты измерений массовой концентрации меди, полученные в рамках сличений, χ_{ij} , мг/дм ³	
	Аттестованное значение массовой концентрации меди, A_j , мг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения $U_{rel}(A_j)$, %, при k=2		
Изготовитель I				
СО ₁	0,10	1,0	0,099	0,099
			0,099	0,100
			0,100	0,100
			0,100	0,100
			0,100	0,100
			$\overline{\chi_1} = 0,0997$	
СО ₂	1,00	1,0	1,00	1,00
			1,00	0,99
			0,99	1,00
			1,00	1,00
			0,99	1,00
			$\overline{\chi_2} = 0,997$	
СО ₃	5,0	1,0	5,0	5,0
			4,9	5,0
			5,0	5,1
			5,0	5,0
			4,9	5,0
			$\overline{\chi_3} = 5,01$	
Изготовитель II				
СО ₄	0,50	1,0	0,500	0,500
			0,500	0,500
			0,499	0,500
			0,500	0,499
			0,499	0,500
			$\overline{\chi_4} = 0,4997$	
СО ₅	9,98	1,0	9,99	9,99
			10,00	10,00
			10,00	10,00
			10,00	10,00
			10,00	10,01
			$\overline{\chi_5} = 9,999$	

Д.2.1 Установление взаимно согласующихся аттестованных значений сличаемых стандартных образцов

По результатам измерений значений аттестованной характеристики каждого сличаемого стандартного образца, полученных в условиях повторяемости, провели расчет:

- $\bar{x}_j$ - средних значений результатов измерений массовой концентрации меди в стандартных образцах по формуле А.4.4;

- $u(A_j)$ - стандартной неопределенности аттестованного значения j -го стандартного образца, рассчитанной по формуле $u(A_j) = \frac{U(A_j)}{2}$, где $U(A_j)$ - расширенная (абсолютная) неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца;

- $u(\bar{x}_j)$ - суммарной стандартной неопределенности среднего значения результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца;

- α - члена опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов по методу наименьших квадратов;

- β - члена опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов по методу наименьших квадратов;

- $\bar{x}_j'$ - среднего прогнозируемого значения результатов измерений аттестованной характеристики j -го стандартного образца по формуле $\bar{x}_j' = \alpha + \beta \cdot A_j$;
- A_j' - прогнозируемого значения аттестованной характеристики j -го стандартного образца по формуле $A_j' = \frac{\bar{x}_j - \alpha}{\beta}$.

Результаты расчетов приведены в таблице Д.3

Таблица Д.3 Данные для построения опорной зависимости и оценивания взаимного согласования аттестованных значений сличаемых стандартных образцов

№	Индекс СО	A_j , мг/дм ³	$u(A_j) = \frac{U(A_j)}{2}$	$\bar{x}_j$, мг/дм ³	$u(\bar{x}_j)$	α	β	$\bar{x}_j'$, мг/дм ³	A_j' , мг/дм ³	ε_j^2	ε_j
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	CO ₁	0,10	0,0005	0,0997	0,0005	0	1,002	0,1002	0,0995	2	0,00074
2	CO ₄	0,50	0,0025	0,4997	0,0005			0,501	0,4987	7,0304	0,00193
3	CO ₂	1,00	0,005	0,997	0,005			1,002	0,995	2	0,00744
4	CO ₃	5,0	0,025	5,01	0,035			5,01	5,0	0	0
5	CO ₅	9,98	0,0499	9,999	0,006			10,00	9,979	0,0282	0,00149

В целях установления взаимно согласующихся значений аттестованных характеристик стандартных образцов рассчитали для каждого стандартного образца параметр ε_j^2 и ε по формулам (А.4.2) и (А.4.3). В качестве примера расчет параметра ε_j^2 и ε_j для CO_j приведен ниже. Рассчитанные значения ε_j^2 приведены в таблице Д.3.

$$\varepsilon_1^2 = \left[\frac{(A_1 - A_1')}{U(A_1)/2} \right]^2 + \left[\frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_1')}{u(\bar{x}_1)} \right]^2 = \left[\frac{(0,10 - 0,0995)}{0,0005} \right]^2 + \left[\frac{(0,0997 - 0,1002)}{0,0005} \right]^2 = 2;$$

$$\varepsilon_4^2 = \left[\frac{(A_4 - A_4')}{U(A_4)/2} \right]^2 + \left[\frac{(\bar{x}_4 - \bar{x}_4')}{u(\bar{x}_4)} \right]^2 = \left[\frac{(0,50 - 0,4987)}{0,0025} \right]^2 + \left[\frac{(0,4997 - 0,501)}{0,0005} \right]^2 = 7,0304;$$

$$\varepsilon_2^2 = \left[\frac{(A_2 - A_2')}{U(A_2)/2} \right]^2 + \left[\frac{(\bar{x}_2 - \bar{x}_2')}{u(\bar{x}_2)} \right]^2 = \left[\frac{(1,00 - 0,995)}{0,005} \right]^2 + \left[\frac{(0,997 - 1,002)}{0,005} \right]^2 = 2;$$

$$\varepsilon_3^2 = \left[\frac{(A_3 - A_3')}{U(A_3)/2} \right]^2 + \left[\frac{(\bar{x}_3 - \bar{x}_3')}{u(\bar{x}_3)} \right]^2 = \left[\frac{(5,0 - 5,0)}{0,025} \right]^2 + \left[\frac{(5,01 - 5,01)}{0,035} \right]^2 = 0;$$

$$\varepsilon_5^2 = \left[\frac{(A_5 - A_5')}{U(A_5)/2} \right]^2 + \left[\frac{(\bar{x}_5 - \bar{x}_5')}{u(\bar{x}_5)} \right]^2 = \left[\frac{(9,98 - 9,979)}{0,0499} \right]^2 + \left[\frac{(9,999 - 10,000)}{0,006} \right]^2 = 0,0282.$$

$$\varepsilon_1 = (A_1 - A_1') \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2 / J} = (0,1 - 0,0995) \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^5 \frac{2 + 7,0304 + 2 + 0 + 0,02818}{5}} = 0,00074;$$

$$\varepsilon_4 = (A_4 - A_4') \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2 / J} = (0,5 - 0,49870) \cdot 1,4872 = 0,00193;$$

$$\varepsilon_2 = (A_2 - A_2') \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2 / J} = (1,00 - 0,9950) \cdot 1,4872 = 0,00744;$$

$$\varepsilon_3 = (A_3 - A_3') \cdot \sqrt{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2 / J} = (5,0 - 5,0) \cdot 1,4872 = 0;$$

$$\varepsilon_5 = (A_5 - A'_5) \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2}{J}} = (9,98 - 9,97904) \cdot 1,48728 = 0,00149.$$

Результаты расчета $\bar{x}_j$ приведены в таблицах Д.2 и Д.3.

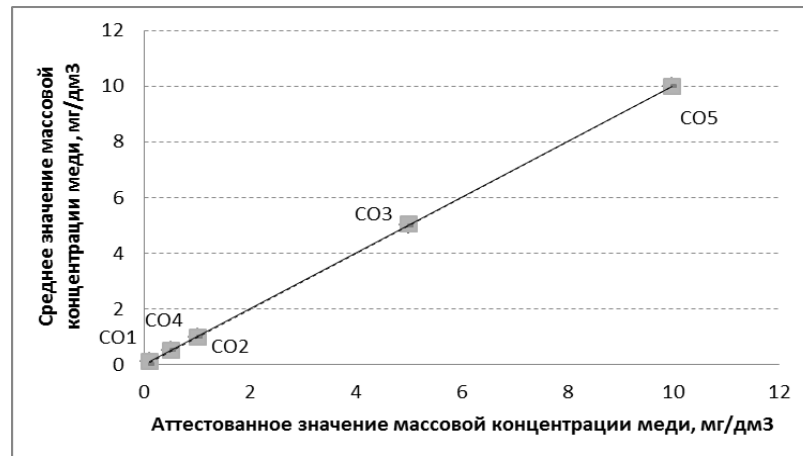


Рис. Д.2 Опорная зависимость $\bar{x}_j = f(A_j)$ для пяти сличаемых стандартных образцов.

Знак «+» ε_j означает, что аттестованное значение j -го стандартного образца больше, чем его прогнозируемое значение. Для установления взаимно согласующихся значений аттестованных характеристик сличаемых стандартных образцов необходимо построить опорную зависимость $\bar{x}_j = \alpha + \beta \cdot A_j$ с представлением расширенной неопределенности опорной зависимости, рассчитанной с учетом значений ε_j и коэффициента охвата $k = 2$ (рис. Д.2). Установлено взаимное согласование аттестованных значений сличаемых стандартных образцов, т.е. аттестованные значения сличаемых стандартных образцов в пределах их расширенной неопределенности совпадают с опорной зависимостью множественного сличения стандартных образцов.

Д.2.2 Расчет относительной степени эквивалентности стандартных образцов

Расчет относительной степени эквивалентности для каждого j -го сличаемого стандартного образца проводят с учетом построенной опорной зависимости $\bar{x}_j = \alpha + \beta \cdot A_j$ по формуле (А.4.5). Расчет относительной степени эквивалентности для каждого 1-го – 5-го сличаемого стандартного образца

$$d_{1,rel} = \left(\frac{A_1 \cdot \beta}{x_1 - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{0,1 \cdot 1,002}{0,0997} - 1 \right) \cdot 100\% = 0,5\%;$$

$$d_{4,rel} = \left(\frac{A_4 \cdot \beta}{x_4 - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{0,5 \cdot 1,002}{0,4997} - 1 \right) \cdot 100\% = 0,26\%;$$

$$d_{2,rel} = \left(\frac{A_2 \cdot \beta}{x_2 - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{1,0 \cdot 1,002}{0,997} - 1 \right) \cdot 100\% = 0,5\%;$$

$$d_{3,rel} = \left(\frac{A_3 \cdot \beta}{x_3 - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{5,0 \cdot 1,002}{5,01} - 1 \right) \cdot 100\% = 0\%;$$

$$d_{5,rel} = \left(\frac{A_5 \cdot \beta}{x_5 - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\% = \left(\frac{9,98 \cdot 1,002}{9,999} - 1 \right) \cdot 100\% = 0,01\%.$$

Д.2.3 Расчет стандартной и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов

Стандартную неопределенность относительной степени эквивалентности для j -ых стандартных образцов рассчитывают по формуле (А.4.6). Расчет стандартной

неопределенности относительной степени эквивалентности для сличаемых стандартных образцов:

$$u(d_{1,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,002}{0,0997}\right)^2 \cdot 0,0005^2 + \left(\frac{0,10}{0,0997}\right)^2 \cdot 0,0003^2 + \left(\frac{0,10 \cdot 1,002}{0,0997^2}\right)^2 \cdot 0,0005^2 + \left(\frac{0,10 \cdot 1,002}{0,0997^2}\right)^2 \cdot 0,0013^2} = 1,5\%;$$

$$u(d_{4,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,002}{0,4997}\right)^2 \cdot 0,0025^2 + \left(\frac{0,50}{0,4997}\right)^2 \cdot 0,0003^2 + \left(\frac{0,50 \cdot 1,002}{0,4997^2}\right)^2 \cdot 0,0005^2 + \left(\frac{0,50 \cdot 1,002}{0,4997^2}\right)^2 \cdot 0,0013^2} = 0,57\%;$$

$$u(d_{2,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,002}{0,997}\right)^2 \cdot 0,005^2 + \left(\frac{1,0}{0,997}\right)^2 \cdot 0,0003^2 + \left(\frac{1,0 \cdot 1,002}{0,997^2}\right)^2 \cdot 0,0005^2 + \left(\frac{1,0 \cdot 1,002}{0,997^2}\right)^2 \cdot 0,0013^2} = 0,73\%;$$

$$u(d_{3,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,002}{5,01}\right)^2 \cdot 0,025^2 + \left(\frac{5,0}{5,01}\right)^2 \cdot 0,0003^2 + \left(\frac{5,0 \cdot 1,002}{5,01^2}\right)^2 \cdot 0,035^2 + \left(\frac{5 \cdot 1,002}{5,01^2}\right)^2 \cdot 0,0013^2} = 0,86\%;$$

$$u(d_{5,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,002}{9,999}\right)^2 \cdot 0,0499^2 + \left(\frac{9,98}{9,999}\right)^2 \cdot 0,0003^2 + \left(\frac{9,98 \cdot 1,002}{9,999^2}\right)^2 \cdot 0,006^2 + \left(\frac{9,98 \cdot 1,002}{9,999^2}\right)^2 \cdot 0,0013^2} = 0,50\%.$$

Примечание - Стандартные неопределенности члена α опорной зависимости $u(\alpha)$ и стандартная неопределенность члена β опорной зависимости $u(\beta)$ могут быть рассчитаны по формулам, представленным в Приложении Ж или с применением соответствующих статистических программ.

Расширенную неопределенность относительной степени эквивалентности для j -го стандартного образца рассчитывают по формуле (А.4.7):

- расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности для 1-го стандартного образца $U(d_{1,rel}) = 2 \cdot 1,5 = 3\%$;

- расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности для 4-го стандартного образца $U(d_{4,rel}) = 2 \cdot 0,57 = 1,14\%$;

- расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности для 2-го стандартного образца $U(d_{2,rel}) = 2 \cdot 0,73 = 1,46\%$;

- расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности для 3-го стандартного образца $U(d_{3,rel}) = 2 \cdot 0,86 = 1,72\%$;

- расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности для 5-го стандартного образца $U(d_{5,rel}) = 2 \cdot 0,50 = 1,0\%$.

Д.2.4 Сопоставление относительной степени эквивалентности с расширенной неопределенностью относительной степени эквивалентности стандартных образцов

Сопоставление относительной степени эквивалентности сличаемых стандартных образцов и расширенной неопределенностью относительной степени эквивалентности проводят на основании следующего условия (А.4.8). Результаты сопоставления:

- для CO_1 :

$$|d_{1,rel}| < U(d_{1,rel}), \text{ т.к. } 0,5 < 3;$$

- для CO_4 :

$$|d_{4,rel}| < U(d_{4,rel}), \text{ т.к. } 0,26 < 1,14;$$

- для CO_2 :

$$|d_{2,rel}| < U(d_{2,rel}), \text{ т.к. } 0,5 < 1,46;$$

- для CO_3 :

$$|d_{3,rel}| < U(d_{3,rel}), \text{ т.к. } 0 < 1,72;$$

- для CO_5 :

$$|d_{5,rel}| < U(d_{5,rel}), \text{ т.к. } 0,01 < 1,0.$$

Заявленные метрологические характеристики всех пяти сличаемых стандартных образцов подтверждаются с вероятностью 0,95, т.к. условие (А.4.8) выполняется.

На рис. Д.3 приведена графическая зависимость относительной степени эквивалентности и аттестованного значения массовой концентрации меди (мг/дм^3) сличаемых стандартных образцов состава раствора меди.

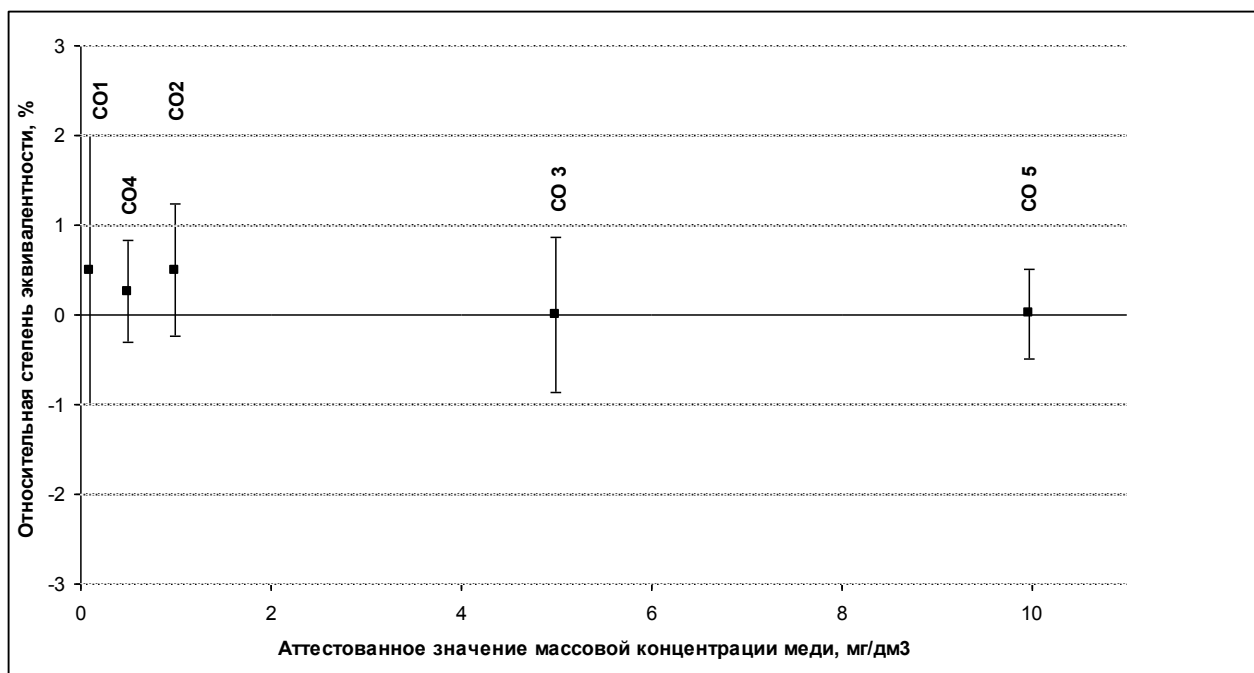


Рис. Д.3 Зависимость относительной степени эквивалентности и соответствующих аттестованных значений массовой концентрации меди в сличаемых стандартных образцах.

Результаты рис. Д.3 свидетельствуют о том, что при сличении стандартных образцов, имеющих различные аттестованные значения массовой концентрации меди, для всех стандартных образцов продемонстрирована относительная степень эквивалентности не более 0,5 %. Для всех стандартных образцов продемонстрировано выполнение условия (А.4.8).

Д.2.5 Оценивание степени эквивалентности участников сличений, представивших несколько стандартных образцов для сличения

В сличении приняли участие 2 участника (изготовитель I и изготовитель II); изготовитель I представил на сличение 3 стандартных образца, изготовитель II – 2 стандартных образца (табл. Д.2).

Д.2.5.1 Оценивание степени эквивалентности 1-го участника сличения, представившего 3 стандартных образца для сличения

Относительная степень эквивалентности 1-го участника сличения (изготовитель I), представившего на сличение 3 стандартных образца, $D_{I,rel}$, рассчитывается по формуле

$$D_{I,rel} = \frac{\sum_{k_p=1}^3 d_{j,rel}}{3},$$

где:

K_p – число стандартных образцов, представленных 1-м участником сличения, $K_p=3$;

$d_{j,rel}$ – относительная степень эквивалентности CO_1 , CO_2 , CO_3 , представленных 1-м участником на сличение.

$$D_{I,rel} = \frac{0,5 + 0,5 + 0}{3} = 0,33\%.$$

Расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности 1-го участника сличений рассчитывается по формуле

$$U(D_{I,rel}) = 2 \cdot u(D_{I,rel}) = 2,5,$$

где $u(D_{I,rel})$ – стандартная неопределенность относительной степени эквивалентности, рассчитанная по формуле

$$u(D_{I,rel}) = \frac{\sum_{k=1}^{K_p} u(d_{j,rel})^2}{K_p} + \left(\frac{\sum_{k=1}^{K_p} (d_{j,rel} - D_{kp,rel})^2}{K_p - 1} \right)^2 =$$
$$= \frac{1,5^2 + 0,73^2 + 0,86^2}{3} + \left(\frac{(0,5 - 0,33)^2 + (0,5 - 0,33)^2 + (0 - 0,33)^2}{3 - 1} \right)^2 = 1,25.$$

Д.2.5.2 Оценивание степени эквивалентности 2-го участника сличения, представившего 2 стандартных образца для сличения

Относительная степень эквивалентности 2-го участника сличения (изготовитель II), представившего на сличение 2 стандартных образца, $D_{II,rel}$, рассчитывается по формуле

$$D_{II,rel} = \frac{\sum_{k_p=1}^2 d_{j,rel}}{2},$$

где: K_p – число стандартных образцов, представленных 2-м участником сличения, $K_p=2$;

$d_{j,rel}$ – относительная степень эквивалентности CO_4 , CO_5 , представленных 2-м участником на сличение.

$$D_{II,rel} = \frac{0,26 + 0,01}{2} = 0,14\%.$$

Расширенная неопределенность относительной степени эквивалентности 2-го участника сличений рассчитывается по формуле

$$U(D_{II,rel}) = 2 \cdot u(D_{II,rel}) = 2 \cdot 0,58 = 1,16,$$

где $u(D_{II,rel})$ - стандартная неопределенность относительной степени эквивалентности, рассчитанная по формуле

$$u(D_{kp,rel}) = \frac{0,57^2 + 0,50^2}{2} + \left(\frac{(0,26 - 0,14)^2 + (0,01 - 0,14)^2}{2 - 1} \right)^2 = 0,58.$$

Полученные результаты расчета относительной степени эквивалентности участников сличений могут быть представлены графически. На рис. Д.4 приведены относительные степени эквивалентности участников сличений - изготовителя I и изготовителя II стандартных образцов.

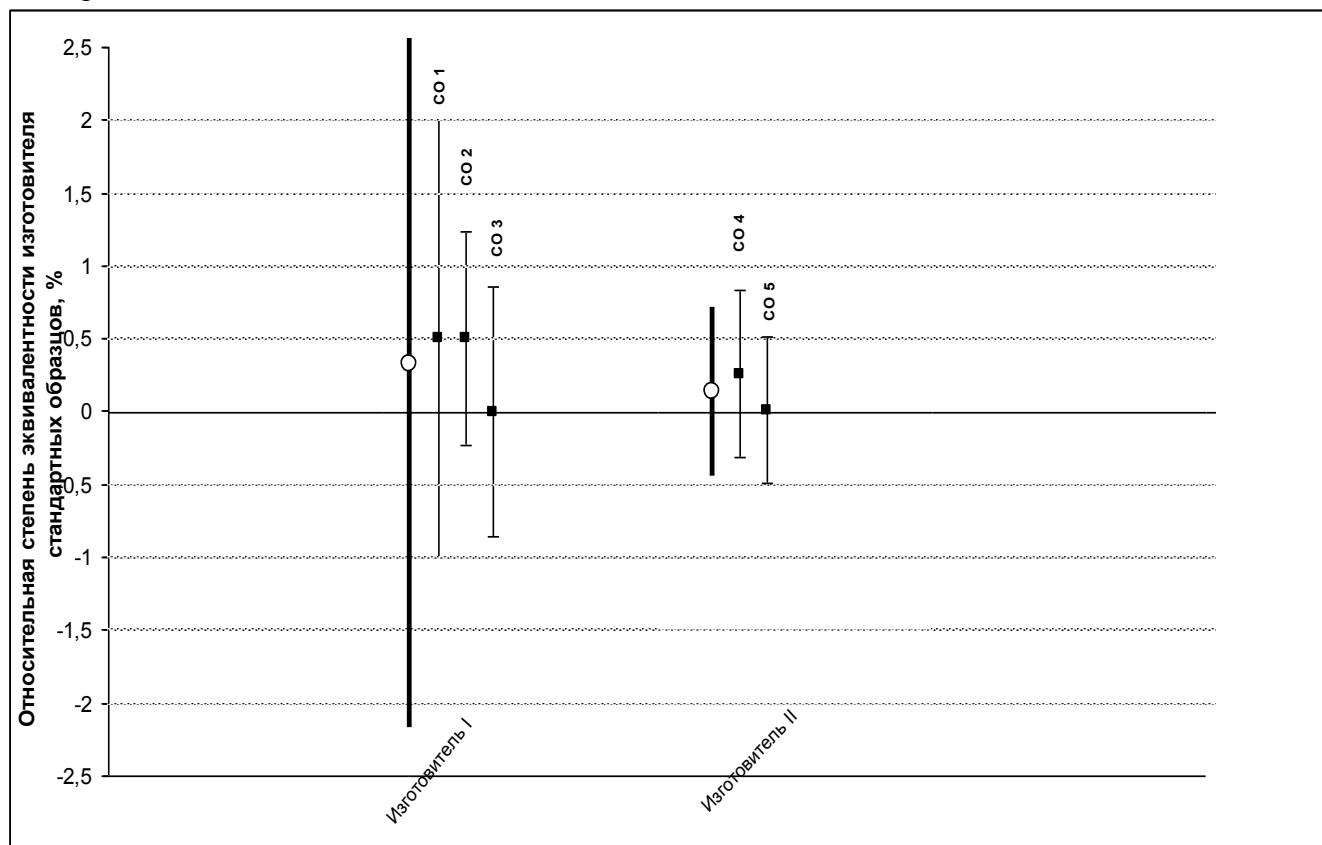


Рис. Д.4 Относительные степени эквивалентности участников сличений – I и II изготовителей стандартных образцов (выделены жирным шрифтом).

Взаимная согласованность стандартных образцов CO₁, CO₂, CO₃, CO₄, CO₅ подтверждена, выполнено условие (А.4.8), относительные степени эквивалентности участников сличений совпадают в пределах расширенной неопределенности полностью, перекрывая «0», можно сделать вывод о том, что участники сличений (изготовитель I и изготовитель II стандартных образцов) подтвердили способность выпуска взаимосогласованных стандартных образцов, обеспечивающих сопоставимость измерений на основе этих стандартных образцов в лабораториях-потребителях.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

ВЫВОД НЕКОТОРЫХ ФОРМУЛ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ДОКУМЕНТЕ

Е.1 Вывод формулы А.3.5 и А.3.6

Расчет относительной степени эквивалентности первого стандартного образца $d_{j,rel}$ - относительная разность между опорным значением x_{ref1} и x_{ref2} и аттестованным значением первого стандартного образца A_1 проводят по формуле:

$$d_{1,rel} = \frac{A_1 - x_{ref1}}{x_{ref1}} = \frac{A_1}{x_{ref1}} - 1. \quad (E.1)$$

Вывод формулы для расчета квадрата стандартной неопределенности относительной степени эквивалентности сличения первого стандартного образца $d_{1,rel}$ - $u^2(d_{1,rel})$:

$$\begin{aligned} u^2(d_{1,rel}) &= \frac{u^2(A_1)}{x_{ref1}^2} + \frac{A_1^2 \cdot u^2(x_{ref1})}{x_{ref1}^4} - 2 \cdot \frac{A_1 \cdot \text{cov}(A_1, x_{ref1})}{x_{ref1}^3} + u^2(1) = \\ &= \frac{A_1^2}{x_{ref1}^2} \cdot \left[\frac{u^2(A_1)}{A_1^2} + \frac{u^2(x_{ref1})}{x_{ref1}^2} - 2 \cdot \frac{\text{cov}(A_1, x_{ref1})}{A_1 \cdot x_{ref1}} + \frac{A_1^2}{x_{ref1}^2} \cdot 0 \right] = \\ &= \frac{A_1^2}{x_{ref1}^2} \cdot [u_{rel}^2(A_1) + u_{rel}^2(x_{ref1})] \end{aligned} \quad (E.2)$$

Учитывая, что ковариацией A_1 и x_{ref1} можно пренебречь, так как измерения для A_1 и x_{ref1} являются (должны быть) независимыми, то формула для расчета стандартной неопределенности относительной степени эквивалентности сличения первого стандартного образца $d_{1,rel}$ - $u^2(d_{1,rel})$ выглядит следующим образом:

$$u(d_{1,rel}) = \frac{A_1}{x_{ref1}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_1) + u_{rel}^2(x_{ref1})}. \quad (E.3)$$

Вывод формулы для расчета стандартной неопределенности относительной степени эквивалентности сличения второго стандартного образца $d_{2,rel}$ - $u(d_{2,rel})$ аналогичен. Расчет стандартной неопределенности относительной степени эквивалентности $u(d_{2,rel})$ проводят по формуле:

$$u(d_{2,rel}) = \frac{A_2}{x_{ref2}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_2) + u_{rel}^2(x_{ref2})}. \quad (E.4)$$

Е.2 Вывод формулы А.4.6

Для случая множественного сличения стандартных образцов расчет относительной степени эквивалентности для каждого j -го сличаемого стандартного образца проводят по формуле

$$d_{j,rel} = \frac{A_j - A_j'}{A_j'} = \frac{A_j - (\bar{x}_j - \alpha) / \beta}{(\bar{x}_j - \alpha) / \beta} = \frac{A_j \cdot \beta}{\bar{x}_j - \alpha} - 1, \quad (E.5)$$

- α и β - члены опорной зависимости множественного сличения стандартных образцов, рассчитанные по методу наименьших квадратов.

Вывод формулы для расчета квадрата стандартной неопределенности относительной степени эквивалентности сличения j -го стандартного образца $d_{j,rel}$ - $u^2(d_{j,rel})$:

$$\begin{aligned}
u^2(d_{j,rel}) &= \left[\frac{\partial}{\partial A_j} \left(\frac{A_j \cdot \beta}{x_j - \alpha} - 1 \right) \right]^2 \cdot u^2(A_j) + \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{A_j \cdot \beta}{x_j - \alpha} - 1 \right) \right]^2 \cdot u^2(\beta) + \left[\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{A_j \cdot \beta}{x_j - \alpha} - 1 \right) \right]^2 \cdot u^2(\overline{x_j}) + \\
&+ \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{A_j \cdot \beta}{x_j - \alpha} - 1 \right) \right]^2 \cdot u^2(\alpha) = \\
&= \left(\frac{\beta}{x_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(A_j) + \left(\frac{A_j}{x_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(\beta) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(x_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\overline{x_j}) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(x_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\alpha)
\end{aligned} \tag{E.6}$$

Стандартную неопределенность относительной степени эквивалентности сличения j -го стандартного образца $d_{j,rel}$ рассчитывают по формуле

$$u(d_{j,rel}) = \sqrt{\left(\frac{\beta}{x_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(A_j) + \left(\frac{A_j}{x_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(\beta) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(x_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\overline{x_j}) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(x_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\alpha)} . \tag{E.7}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ЧЛЕНОВ ОПОРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ И ИХ СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Ж.1 Формула для расчета члена α опорной линейной зависимости

$$\alpha = \frac{\sum_{j=1}^J A_j^2 \cdot \sum_{j=1}^J \bar{x}_j - \sum_{j=1}^J A_j \sum_{j=1}^J (A_j \cdot \bar{x}_j)}{J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2}. \quad (\text{Ж.1})$$

Ж.2 Формула для расчета члена β опорной линейной зависимости

$$\beta = \frac{J \cdot \sum_{j=1}^J (A_j \cdot \bar{x}_j) - \sum_{j=1}^J A_j \cdot \sum_{j=1}^J \bar{x}_j}{J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2}. \quad (\text{Ж.2})$$

Ж.3 Формула для расчета $u(\alpha)$ - стандартной неопределенности члена α опорной зависимости

$$u(\alpha) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J A_j^2}{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^J \bar{x}_j^2}{J-2} - \frac{\left(\sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2)} - \frac{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j \cdot \bar{x}_j - \sum_{j=1}^J A_j \sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2) \cdot \left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \right)}. \quad (\text{Ж.3})$$

Ж.4 Формула для расчета $u(\beta)$ - стандартной неопределенности члена β опорной зависимости

$$u(\beta) = \sqrt{\frac{J}{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^J \bar{x}_j^2}{J-2} - \frac{\left(\sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2)} - \frac{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j \cdot \bar{x}_j - \sum_{j=1}^J A_j \sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2) \cdot \left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \right)}. \quad (\text{Ж.4})$$

Список литературы

- [1] ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [2] МИ 3257-2009 Стандартные образцы материалов (веществ). Методика сличения
- [3] EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
- [5] COOMET R/GM/14:2006 Руководство по оцениванию данных ключевых сличений KOOMET
- [6] ISO 6143:2001 Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures, Geneva.2001
- [7] Milton MJT, Harris P.M., Smith I.M. et al. Implementation of a generalized least-squares method for determining calibration curves from data with general uncertainty structures. Metrologia 2006; 43; S.291-298
- [8] Duewer D.L., Lippa K, Long S.E., Murphy K.E., Sharpless K.E., Sniegowski L.T. et al. Demonstrating the comparability of certified reference materials. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(1):155-169
- [9] JCTLM WG1-P-04A Process for comparing certified values of the same measurand in multiple reference materials (CRMs)

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Рекомендация COOMET R/RM/29:2016

1. Организация-координатор:
ТК 1.12 «Стандартные образцы» КОOMET
Уральский научно-исследовательский институт метрологии (УНИИМ)
2. Тема КОOMET:
498/RU/10
3. Рекомендация утверждена:
на 26-м заседании Комитета КОOMET
4. Сведения о применении рекомендации организациями-членами КОOMET:

Поскольку Рекомендация КОOMET имеет организационно-методическое содержание и отражает правовые и процедурные вопросы, которыми должны руководствоваться все структурные органы КОOMET при выполнении работ по сличению СО в рамках КОOMET, то настоящая рекомендация применяется всеми организациями – членами КОOMET, в том числе национальными метрологическими институтами.