


ГОСТ 8.531-2002 Государственная
система обеспечения единства
измерений (ГСИ). Стандартные
образцы состава монолитных и
дисперсных материалов. Способы
оценивания однородности



- МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
- РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии Госстандарта России (ФГУП УНИИМ)

Область применения

- Настоящий стандарт распространяется на стандартные образцы (СО) состава монолитных материалов для спектрального анализа и на СО состава дисперсных материалов и устанавливает порядок проведения экспериментов и алгоритм обработки результатов при оценивании характеристик однородности в процессе аттестации СО.

- Характеристику однородности СО состава дисперсного материала оценивают способом, основанным на многократных измерениях содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего материала СО, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа.

- Характеристику однородности СО состава монолитного материала оценивают методом, основанным на многократных измерениях содержания аттестуемого компонента в нескольких экземплярах СО, отобранных случайным образом, с последующей обработкой результатов по схеме двухфакторного дисперсионного анализа.

- Характеристики однородности оценивают, как правило, для всех аттестуемых компонентов. В обоснованных случаях допускается оценивать характеристики однородности по компонентам-индикаторам

Пример оценивания однородности дисперсного материала

Материал СО — черноземная почва. Аттестуемый компонент — оксид калия. Среднее квадратическое отклонение случайной погрешности $S_{\text{МВИ}}$ равно 0,11 %, допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО — 0,25 %.

Вычисляют отношение Q для расчета числа отбираемых проб:

$$Q = 0,25/0,11 = 2,3.$$

Количество многократных измерений $J = 3$. По этим данным в соответствии с таблицей 1 находят число отбираемых проб $N = 18$. Масса отбираемой пробы для исследования однородности $M_0 = 1$ г.

Результаты измерений X_{nj} записывают в таблицу (таблица Б.1).

Номер пробы n	Номер результата j			\bar{X}_n
	1	2	3	
1	2,18	2,20	2,23	2,20
2	2,27	2,20	2,12	2,20
3	2,19	2,26	2,05	2,17
4	2,34	2,28	2,21	2,28
5	2,26	2,36	2,34	2,32
6	2,30	2,33	2,28	2,30
7	2,07	2,17	2,08	2,11
8	2,21	2,26	2,29	2,25
9	2,42	2,19	2,27	2,29
10	2,22	2,21	2,24	2,22
11	2,11	2,14	2,17	2,14
12	2,29	2,36	2,18	2,28
13	2,11	2,25	2,02	2,13
14	2,13	2,28	2,14	2,18
15	2,28	2,11	2,21	2,20
16	2,23	2,12	2,18	2,18
17	2,04	2,20	2,08	2,11
18	2,25	2,24	2,13	2,21

Вычисляют средние арифметические значения всех $N * J$ результатов

$$\bar{X} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J X_{nj} / (N * J) \quad (2)$$

и J результатов для каждой пробы

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J. \quad (3)$$

Вычисляют суммы квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (X_{nj} - \bar{X}_n)^2 \quad (4)$$

и средних арифметических для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов

$$SS_H = J * \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{X})^2. \quad (5)$$

Вычисляют средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS}_e = SS_e / [N * (J - 1)] \quad (6)$$

и между пробами

$$\overline{SS}_H = SS_H / (N - 1). \quad (7)$$

Характеристику однородности оценивают по формуле

$$S_H = [(\overline{SS}_H - \overline{SS}_e) * (M_o / M) / J]^{0,5}. \quad (8)$$

Если $\overline{SS}_H < \overline{SS}_e$, то полагают

$$S_H = (1/3) * [\overline{SS}_e * (M_o / M)]^{0,5}, \quad (9)$$

где M — наименьшая представительная проба СО.

По результатам, приведенным в таблице Б.1, вычисляют по формуле (3) средние результаты по пробам \bar{X}_n и записывают их в последнюю графу таблицы. Вычисляют по формуле (4) сумму квадратов

$$SS_e = 0,1904.$$

Вычисляют по формуле (3) среднее арифметическое всех результатов \bar{X} , которое составило 2,21, и сумму квадратов

$$SS_n = 0,2193.$$

Вычисляют средние квадраты отклонений результатов внутри проб

$$\overline{SS}_e = 0,1904/[18 * (3 - 1)] = 0,005289$$

и средние квадраты отклонений результатов между пробами

$$\overline{SS}_n = 0,2193/(18 - 1) = 0,0129.$$

Наименьшая представительная проба M для данного аттестуемого компонента равна 0,5 г. Вычисляют оценку характеристики однородности по формуле (8)

$$S_n = [(0,0129 - 0,005289) * (1/0,5)/3]^{0,5} = 0,07 \%$$

Пример оценивания однородности монолитного материала для спектрального анализа

Материал СО — бронза. Аттестуемый компонент — олово.

Однородность СО исследована методом эмиссионного спектрального анализа по ГОСТ 9716.2.

Результаты измерений X_{ijn} записывают в таблицу.

Таблица Г.1

Номер СО i	Номер поверхности j	Номер измерения n		T_{ij}	$T_{ij}^2/2$	T_i	$T_i^2/4$	SS_i
		1	2					
1	1	4,06	4,06	8,12	32,9672	16,43	67,4862	67,5013
	2	4,21	4,10	8,31	34,2805			
2	1	4,29	4,04	8,33	34,6944	16,84	70,8964	70,9398
	2	4,21	4,30	8,51	36,2100			
3	1	4,22	4,26	8,48	35,9552	17,56	77,0884	77,2184
	2	4,40	4,68	9,08	41,2232			
4	1	4,19	4,29	8,48	35,9552	17,15	73,5306	73,6287
	2	4,13	4,54	8,67	37,5844			
5	1	3,99	4,07	8,06	32,4818	16,95	71,8256	72,0023
	2	4,42	4,47	8,89	39,5160			
6	1	4,12	4,35	8,47	35,8704	17,79	79,1210	79,3619
	2	4,79	4,53	9,32	43,4312			
7	1	4,25	4,28	8,53	36,3804	17,71	78,4110	78,5171
	2	4,59	4,59	9,18	42,1362			

6.6 Результаты измерений для каждого аттестуемого элемента записывают в таблицу, форма которой приведена в приложении В (таблица В.1). В таблице приняты следующие обозначения:

i — номер экземпляра СО ($i = 1, 2, \dots, K$);

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

n — номер измерения ($n = 1, 2$);

X_{ijn} — результат n -го измерения на j -й поверхности в i -м СО.

6.7 Вычисляют значения следующих величин и записывают их в соответствующие столбцы таблицы:

- сумму результатов для j -й аналитической поверхности в i -м СО

$$T_{ij} = X_{ij1} + X_{ij2} \text{ и } T^2_{ij}/2; \quad (14)$$

- сумму результатов для i -го экземпляра СО

$$T_i = T_{i1} + T_{i2} \text{ и } T^2_i/4; \quad (15)$$

- сумму квадратов результатов для i -го экземпляра СО

$$SS_i = \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^2 X_{jn}^2. \quad (16)$$

6.8 В свободной таблице результатов, приведенных в 6.7, вычисляют суммы по столбцам, обозначенные символами от V до IX.

На основе данных в таблице результатов вычисляют следующие суммы квадратов:

$$SSBL = VIII - V^2/(4 * K), \quad (17)$$

$$SSBB = VI - VIII, \quad (18)$$

$$SSW = IX - VI, \quad (19)$$

$$SST = IX - V^2/(4 * K). \quad (20)$$

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

$$SSBL + SSBB + SSW = SST. \quad (21)$$

В том случае, если суммы квадратов удовлетворяют уравнению (21), вычисляют средние квадраты:

$$MSBL = SSBL/(K-1), \quad (22)$$

$$MSBB = SSBB/K, \quad (23)$$

$$MSW = SSW/(2 * K). \quad (24)$$

6.9 Вычисляют выборочное среднее квадратическое отклонение

$$S_M = (1/3) * (MSW)^{0,5}, \quad (25)$$

где S_M характеризует случайную погрешность рентгенофлуоресцентного метода анализа. При оценивании однородности эмиссионным методом S_M характеризует суммарную погрешность, определяемую как случайной погрешностью метода, так и различием содержания аттестуемого элемента в аналитическом образце.

6.10 Оценки характеристик погрешности $S_{\text{мак}}$ и $S_{\text{мин}}$ проводят в зависимости от соотношений между средними квадратами MSW , $MSBB$ и $MSBL$ по формулам, приведенным в таблице 2. В таблице 2 приняты следующие обозначения:

$$\overline{SS}_{\Pi} = (MSBB - MSW) / 2; \quad (26)$$

$$\overline{SS}_{\text{мак}} = (MSBL - MSBB) / 4; \quad (27)$$

m — количество измерений для воспроизведения аттестованного значения СО эмиссионным методом.

Таблица 2 — Оценка характеристик $S_{\text{мак}}$ и $S_{\text{мин}}$ при различных соотношениях между средними квадратами MSW , $MSBB$, $MSBL$

Соотношения между средними квадратами	Метод оценивания однородности			
	Рентгенофлуоресцентный		Эмиссионный	
	$S_{\text{мак}}$	$S_{\text{мин}}$	$S_{\text{мак}}$	$S_{\text{мин}}$
$MSW > MSBB > MSBL$	0	S_M	0	$S_M / (m)^{0,5}$
$MSW > MSBB, MSBB < MSBL$	$(\overline{SS}_{\text{мак}})^{0,5}$	S_M	$(\overline{SS}_{\text{мак}})^{0,5}$	$S_M / (m)^{0,5}$
$MSW < MSBB, MSBB > MSBL$	0	$(\overline{SS}_{\Pi})^{0,5}$	0	$\{\overline{SS}_{\Pi} + S_M^2 / m\}^{0,5}$

6.11 Оценку характеристики однородности S_H получают по формуле

$$S_H = (S_{\text{мак}}^2 + S_{\text{мик}}^2)^{0,5}. \quad (28)$$

6.12 Пример расчета характеристики однородности СО состава монолитного материала для спектрального анализа приведен в приложении Г.

7 Учет погрешности, обусловленной неоднородностью

Характеристику погрешности, обусловленной неоднородностью, учитывают при оценивании погрешности аттестованного значения $CO(D_{\text{ат}})$ по формуле

$$D_{\text{ат}} = (D_M^2 + 4 * S_H^2)^{0,5}, \quad (29)$$

где D_M — погрешность метода, используемого для установления аттестованного значения СО.