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 $S_{МВИ}$ 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 $M_о = 1$ г.

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

Номер пробы n	Номер результата j			$\overline{X}_n$
	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

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

и J результатов для каждой пробы

$$\overline{X}_n = \sum_{j=1}^{J} X_{nj}/J. \tag{3}$$

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

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

и средних арифметических для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов

$$SS_{\text{н}} = J * \sum_{n=1}^{N} (\overline{X}_n - \overline{X})^2 . \tag{5}$$

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

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

и между пробами

$$\overline{SS}_{\text{н}} = SS_{\text{н}}/(N-1). \tag{7}$$

Характеристику однородности оценивают по формуле

$$S_{\text{н}} = [(\overline{SS}_{\text{н}} - \overline{SS}_e) * (M_{\text{о}}/M)/J]^{0,5} . \tag{8}$$

Если $\overline{SS}_{\text{н}} < \overline{SS}_e$, то полагают

$$S_{\text{н}} = (1/3) * [\overline{SS}_e * (M_{\text{о}}/M)]^{0,5} , \tag{9}$$

где M — наименьшая представительная проба СО.

По результатам, приведенным в таблице Б.1, вычисляют по формуле (3) средние результаты по пробам $\overline{X}_п$ 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 $\overline{X}$, которое составило 2,21, и сумму квадратов

$$SS_н = 0,2193.$$

Вычисляют средние квадраты отклонений результатов внутри проб

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

и средние квадраты отклонений результатов между пробами

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

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

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

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

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,..., 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

$$T_i = T_{i1} + T_{i2} \text{ и } T^2 i/4; \tag{15}$$

- сумму квадратов результатов для i-го экземпляра СО

$$SS_i = \sum_{j=1}^{2} \sum_{n=1}^{2} X_{ijn}^2 . \tag{16}$$

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:

$$SSBL = \text{VIII} - \text{V}^2/(4 * K), \tag{17}$$

$$SSBB = \text{VI} - \text{VIII}, \tag{18}$$

$$SSW = \text{IX} - \text{VI}, \tag{19}$$

$$SST = \text{IX} - \text{V}^2/(4 * K). \tag{20}$$

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

$$SSBL + SSBB + SSW = SST. \tag{21}$$

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

$$MSBL = SSBL/(K-1), \tag{22}$$

$$MSBB = SSBB/K, \tag{23}$$

$$MSW = SSW/(2 * K). \tag{24}$$

6.9 Вычисляют выборочное среднее квадратическое отклонение

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

где $S_м$ характеризует случайную погрешность рентгенофлуоресцентного метода анализа. При оценивании однородности эмиссионным методом $S_м$ характеризует суммарную погрешность, определяемую как случайной погрешностью метода, так и различием содержания аттестуемого элемента в аналитических объемах.

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

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

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

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

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

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

6.11 Оценку характеристики однородности $S_н$ получают по формуле

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

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 СО($D_{ат}$) по формуле

$$D_{ат} = (D_м^2 + 4 * S_н^2)^{0,5}, \quad (29)$$

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