O'z DSt 8.043:2015

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ УЗБЕКИСТАНА

Государственная система обеспечения единства измерений
Республики Узбекистан

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)

Издание официальное

Узбекское агентство стандартизации,
метрологии и сертификации
Ташкент

O'z DSt 8.043:2015

Предисловие

1 **ВНЕСЕН** Научно-исследовательским институтом стандартизации, метрологии и сертификации **(НИИСМС)**

3 **УТВЕРЖДЕН** Постановлением Узбекского агентства стандартизации, метрологии и сертификации **(Агентство "Узстандарт")** от 15.10.2015 № 05-707

3 Настоящий документ модифицирован по отношению к международному документу ISO Guide 35:2006 «Reference materials – General and statistical principles for certification» (Руководство ISO 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации»).

4 В документе слова «данный международный документ» заменены на «настоящий документ».

5 Взамен O`z DSt 2964:2015.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории Узбекистана публикуется в указателе, издаваемом Агентством «Узстандарт». В случае пересмотра или отмены настоящего документа соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе, издаваемом Агентством «Узстандарт».

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории Республики Узбекистан принадлежит агентству "Узстандарт".

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
HAZORAT M. MUHTORLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Содержание

Введение IV
1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины, определения и обозначения 3
4 Символы 4
5 Разработка программы сертификации (аттестации) 5
6 Оценивание неопределенности измерения 15
7 Исследование однородности 21
8 Исследование стабильности 29
9 Определение значений параметров 38
10 Оценивание данных и неопределенности 52
11 Сертификация (аттестация) 62
Приложение А (справочное) Статистические методы 64
Приложение В (справочное) Примеры 69
Библиография 78

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

O'z DSt 8.043:2015

Введение

Изготовление, определение характеристик и сертификация (аттестация) стандартных образцов (СО) является ключевой деятельностью в улучшении и поддержании единства измерений во всем мире. Руководство ISO 32 и Руководство ISO 33 определяют применение сертифицированных стандартных образцов (ССО) для калибровки, контроля качества и валидации методик, приписывания значений другим материалам, которые в свою очередь могут стать ССО. Кроме того, ССО применяются для установления прослеживаемости к общепринятым шкалам, таким как шкала октановых чисел, шкала твердости и шкала *pH*. Отдельные чистые вещества используются также для поддержания международной температурной шкалы.

В Руководстве ISO 34 установлены требования к компетентности изготовителей ССО и даны рекомендации по выполнению этих требований. В настоящем документе в общем виде приведены модели для исследования однородности, стабильности и определения характеристик разрабатываемого ССО. В Руководстве ISO 31 приведены формы и содержание сертификатов на ССО.

В настоящем документе даны рекомендации по применению Руководства по выражению неопределенности измерений (GUM) в соответствии со спецификой производства ССО и описаны методы оценки неопределенности значения, полученного при измерении.

Настоящий документ в дополнение к GUM дает рекомендации по расчету неопределенностей из-за (остаточной) неоднородности партии, нестабильности ССО и включении их в неопределенность значения параметра.

Большинство положений настоящего документа можно применять при изготовлении СО. Такие требования, как прослеживаемость значения параметра, необходимость полного оценивания неопределенности измерения, применимы к большинству категорий СО, используемых, например, для калибровки или в качестве средства для оценивания метода, а также для приписывания значения другому материалу.

Фармакопейные эталоны и субстанции утверждаются и распространяются фармакопейными организациями, которые используют основные положения настоящего документа. Существуют специальные руководства для изготовления СО такого рода. Фармакопейными организациями применяется другой подход для предоставления пользователю информации о сроках годности. Кроме того, предписанное в соответствующих руководствах применение таких СО не требует установления неопределенности приписанных значений.

Сертификация (аттестация) стандартного образца предполагает процедуру установления значений одного или нескольких параметров материала (вещества), гарантирующую прослеживаемость к точному воспроизведению единиц, в которых выражаются значения параметров.

Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к ISO Guide 35:2006.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT, METROLOGIYA VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ УЗБЕКИСТАНА

Ўзбекистон Республикасининг ўлчашлар бирлилигини таъминлаш давлат тизими
СТАНДАРТ НАМУНАЛАР
сертификатлаштиришнинг (аттестатлаштиришнинг) умумий ва статистик тамойиллари

Государственная система обеспечения единства измерений Республики Узбекистан
СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
Общие и статистические принципы сертификации (аттестации)

Reference materials – general and statistical principles for certification

Дата введения 15. 10. 2015

1 Область применения

Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к ISO Guide 35:2006 и устанавливает статистические принципы, применяемые при разработке достоверных методов определения значений параметров стандартных образцов (СО), включая оценивание неопределенности и установление их прослеживаемости. СО, изготовленные с учетом всех этапов, описанных в настоящем документе, обычно сопровождаются сертификатом и называются сертифицированными (аттестованными) стандартными образцами (ССО). Настоящий стандарт применяют для реализации возможности использования ССО в качестве средств обеспечения сравнения, точности и совместимости результатов измерения по национальной или международной шкале.

Для достижения сопоставимости результатов в пространстве и времени важно установить прослеживаемость измерений к соответствующим принятым стандартным материалам. ССО играют ключевую роль в реализации концепции прослеживаемости результатов измерений в химии, биологии, физике и других науках, имеющих дело с материалами и/или образцами. Лаборатории используют такие ССО как легкодоступные измерительные эталоны для установления прослеживаемости результатов своих измерений к международным эталонам. Значения параметров, которые присущи ССО, могут в период изготовления прослеживаться к единицам SI или к другим согласованным на международном уровне единицам. Настоящий стандарт устанавливает требования к разработке методов, ведущих к точному установлению значений параметров, которые прослеживаются к соответствующим принятым эталонам. Настоящий стандарт относится к

Издание официальное

O'zSTANDART AGENTLIGI
5917 son bilan
15 10 2015 yilda
Davlat ro'yxatiga olindi

обширной области материалов (матриц): от газовых смесей до биологических материалов, а также охватывает широкий диапазон параметров: от химического состава до физических и иммунологических свойств. Методы, изложенные в настоящем документе, не распространяются на изготовление каждого СО и установление значений его параметров, включая связанные с ними, неопределенности.

Приведенные методы могут рассматриваться как основные методы для изготовления большинства СО и установления их значений, однако в каждом конкретном случае может возникнуть необходимость внесения соответствующих поправок. Приведенные статистические методы являются примерами схематических подходов и предположений, например о нормальном распределении данных величин. Если установлено, что данные величины не имеют нормального распределения, то для получения действительных значений параметров и связанных с ними неопределенностей предпочтительно применять другие статистические методы. В настоящем документе рассматривается процедура разработки программ изготовления ССО.

2 Нормативные ссылки

Для применения данного стандарта обязательными являются следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяются только указанные издания. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание ссылочного документа (включая любые изменения).

ISO 3534-1, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: Probability and general statistical terms (*Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 1. Вероятность и общие статистические термины*)

ISO Guide 30, Terms and definitions used in connection with reference materials (*Термины и определения, используемые в области стандартных образцов*)

Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993[1]) (*Руководство по выражению неопределенности в измерениях. МБМВ, МЭК, МФКХ, ИСО, ИЮПАК, ИЮПАП, МОЗМ*)

International vocabulary of basic and general terms in metrology. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1993[2]) (*Международный словарь основных и общих терминов в метрологии. МБМ, МЭК, МФКХ, ИСО, ИЮПАК, ИЮПАП, МОЗМ*)

Примечание – «Руководство по выражению неопределенности в измерениях» в дальнейшем будет именоваться «GUM», а «Международный словарь основных и общих терминов в метрологии» будет именоваться «VIM».

---

[1]) Данная редакция была исправлена и переиздана в 1995 г.

[2]) Данный документ заменен на ISO/IEC GUIDE 99:2007 International vocabulary of metrology Basic and general concepts and associated terms (VIM) (*Международный словарь по метрологии – Основные и общие понятия и соответствующие термины*).

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT M. BIRINCHI OLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

3 Термины, определения и обозначения

В настоящем стандарте применяют термины, установленные в ISO 3534-1, ISO Guide 30 и VIM, а также следующие термины с соответствующими определениями: Используемые символы приведены в Разделе 4.

3.1 **стандартный образец (СО)** (reference material) (RM): Материал, достаточно однородный и стабильный в отношении одного или нескольких значений параметров, которые установлены для использования их при выполнении измерений.

Примечания

1 Стандартный образец – это общий термин.

2 Параметры могут быть количественными и качественными (например, идентичность вещества или его вид).

3 Назначение может включать калибровку измерительной системы, оценку методики измерения, приписывание значений другим материалам, контроль качества.

4 СО может быть использован только для одной цели в данном измерении.

3.2 **сертифицированный (аттестованный) стандартный образец (ССО)** (certified reference material) (CRM): Стандартный образец, характеристики которого определены по аттестованной методике для одного или нескольких определенных параметров, сопровождаемый сертификатом, в котором приводятся значение определяемого параметра, связанная с ним неопределенность, а также установление метрологической прослеживаемости.

Примечания

1 Понятие «значение» включает качественные характеристики, такие как идентичность или вид. Неопределенности для таких характеристик могут быть выражены в виде вероятностей.

2 Метрологически обоснованные (valid) методики для изготовления и сертификации (аттестации) СО приводятся наряду с другой информацией в Руководстве ISO 34 и в настоящем документе.

3 В Руководстве ISO 31 даются рекомендации по содержанию сертификатов.

3.3 **значение параметра** (property value) (стандартного образца): Значение, приписанное количественно воспроизводимому физическому, химическому или биологическому параметру (сертифицированного, аттестованного) стандартного образца.

3.4 **определение характеристик** (characterization) (стандартного образца): Процесс определения значений параметров стандартного образца как часть процесса сертификации (аттестации).

Примечания

1 В процессе определения характеристик должны быть получены количественные значения измеренных параметров.

2 При сертификации (аттестации) партии определение характеристик относится к значениям параметров этой партии.

3.5 **межэкземплярная однородность** (between-bottle homogeneity): Разброс параметров стандартного образца между экземплярами.

Примечание – Принято, что термин «однородность между бутылями» применяют к другим типам упаковок (например, к ампулам) и иным физическим формам и испытательным порциям.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

3.6 **внутриэкземплярная однородность** (whithin-bottle homogeneity): Разброс параметров стандартного образца внутри одного экземпляра.

3.7 **смешивание** (blending): Соединение двух или более матричных материалов для получения материала с определенными свойствами.

3.8 **матричные материалы** (matrix material): Пробы природных материалов, промышленной продукции или отобранные из других источников.

Примеры – Почва, питьевая вода, воздух.

3.9 **введение добавки** (spiking): Добавление известного количества соединения или элемента в матричные материалы.

3.10 **кратковременная стабильность** (short-term stability): Стабильность параметра стандартного образца во время транспортирования при определенных условиях транспортирования.

3.11 **долговременная стабильность** (long-term stability): Стабильность параметра стандартного образца в определенных условиях хранения у изготовителя ССО.

3.12 **срок годности** (life time) (стандартного образца): Интервал времени, в течение которого может быть использован стандартный образец.

3.13 **срок хранения** (CO/CCO) (shelf life RM/CRM): Интервал времени, в течение которого изготовитель ССО гарантирует его стабильность.

Примечание – Срок хранения, как было отмечено в Руководстве ISO Guide 31, эквивалентен периоду действия сертификата.

4 Символы

Ai - смещение (ANOVA);
A - количество групп (ANOVA);
Bi - смещение (ANOVA);
B - количество подгрупп (ANOVA);
E - погрешность[1)] (ANOVA);
K - коэффициент охвата;
MS - средний квадрат (ANOVA);
N - количество наблюдений;
n_o - (эффективное) количество членов (под)групп (ANOVA);
P - количество лабораторий при совместном исследовании;
S_{lts} - стандартное отклонение долговременной (не)стабильности;
s_{lor} - стандартное отклонение из-за отсутствия повторяемости;
s_r - стандартное отклонение повторяемости;
ss_{stab} - стандартное отклонение из-за (не)стабильности;
ss_{sts} - стандартное отклонение кратковременной (не)стабильности;
s_{wb} - внутриэкземплярное стандартное отклонение;
SS - сумма квадратов;

[1)] Несмотря на то, что в настоящем документе термин погрешности используется в строго статистическом значении, он обозначает разницу между наблюдаемым значением и его математическим ожиданием.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, QAVLAT
NAZORAT VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

u_{CRM} - стандартная неопределенность значения параметра;
u_{lts} - стандартная неопределенность из-за долговременной (не) стабильности;
u_{sts} - стандартная неопределенность из-за кратковременной (не)стабильности;
U_{CRM} - расширенная неопределенность значения параметра;
x_{char} - значение параметра, полученное при определении характеристик;
x_{CRM} - значение параметра ССО;
δ_{xbb} - погрешность, вызванная межэкземплярной (не)однородностью;
δ_{xlts} - погрешность, вызванная долговременной стабильностью;
δ_{xsts} - погрешность, вызванная кратковременной стабильностью;
x_{ij} - результат одного измерения в эксперименте;
μ - математическое ожидание.

Примечания

1 В некоторых разделах символы используются для иллюстрации типичных способов обработки статистических результатов при составлении программ сертификации (аттестации).

2 Символы *MS* и *SS* были заимствованы из научной литературы и не соответствуют правилам ISO в отношении применения символов.

3 ANOVA – сокращение от ANalysis Of VAriance - дисперсионный анализ.

5 Разработка программы сертификации (аттестации)

5.1 Введение

Перед началом изготовления ССО требуется проведение масштабного планирования. Значительная часть планирования касается определения количества необходимого материала, исследования его однородности, стабильности и определения характеристик. Программа также включает выбор соответствующих методов измерений для проведения этих исследований. Количество образцов, которые должны быть изготовлены, и количество сырья зависит от всех этих факторов. В разделах, устанавливающих методы исследования однородности (раздел 7), определения стабильности (раздел 8) и определения характеристик (разделы 9 и 10), приведены рекомендации по планированию и выполнению этих процессов, входящих в программу сертификации (аттестации). Частью программы сертификации (аттестации) может быть анализ техникокоэкономических возможностей.

5.2 Описание программы

Составление программы начинается с описания образца, который должен быть изготовлен.

Пример – Приготовление СО почвы, содержащего серию микроэлементов с соответствующими диапазонами концентраций для аналитической химии в области окружающей среды с неопределенностью сертифицированных (аттестованных) значений, равной x % или менее.

Материалы, которые применяются при исследованиях химического состава объектов окружающей среды, могут отличаться, но данное определение сужает область их применения. Определение «почва» еще более ограничивает количест-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

во вариантов для матриц. В любом случае, важно установить, какой материал необходимо изготовить. На стадии разработки программы определение может быть описано более детально. Заданная неопределенность гарантирует, что материал будет использован по назначению. Например, неопределенности значений калибровочных эталонов должны быть гораздо меньше, чем неопределенности значений образцов, предназначенных для оценки аналитических методов определения микроэлементов в области окружающей среды.

Правильный выбор «принятых стандартных материалов», для которых установлена прослеживаемость значения параметра, является главной задачей разработки; он в большой степени зависит от того, какие эталоны имеются в наличии, что необходимо для конкретных ССО, чтобы обеспечить лаборатории, выполняющей эти измерения повседневно, и что технически возможно. Так как ССО в первую очередь используются для того, чтобы обеспечить прослеживаемость дальнейших измерений, правильный выбор эталонов является решающим шагом по отношению к установлению значений изготавливаемого СО.

Необходимо точно определить область применения СО. В большинстве случаев область применения указывается в описании программы и при необходимости уточняется в дальнейшем. Область применения не обязательно включает иное использование, но необходимо учитывать, что такое использование не (обязательно) предусмотрено в сертификате или в другой предоставляемой документации. Область, в которой ССО будет применяться, может быть основана на законодательных и/или международных соглашениях.

5.3 Условия транспортирования

Перед началом работы необходимо определить возможность транспортирования готового материала в соответствии с существующими инструкциями. Многие ССО представляют опасность для здоровья или опасны для людей при непосредсредственном контакте с материалом. Правильная упаковка и соответствующая маркировка – это первичные требования для выполнения инструкций по транспортированию (потенциально) опасных товаров. Если законы или инструкции запрещают транспортирование материалов, имеющих определенные параметры (например, вирусы заболеваний), ССО может быть вообще не реализованы. В таких случаях должны быть пересмотрены все аспекты транспортирования и упаковки перед тем, как приступить к выполнению программы сертификации (аттестации).

5.4 Набор исходных материалов

Основной задачей программы сертификации (аттестации) является получение достаточного количества исходного(ых) материала(ов) с требуемыми свойствами. Для матричных материалов существуют ограничения в отношении свойств материалов. Некоторые совокупности материал/свойство встречаются довольно редко или могут встречаться редко в сочетании с другими свойствами. Для полу-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDART ... DAVLAT
NAZORAT ... SHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARI
...ORIY ETISH ROSHDARM

чения материала с необходимыми свойствами могут применяться операции смешивания или введения добавок.

При определении требуемого количества материала следует учитывать:

– количество необходимых образцов;
– необходимость анализа технико-экономических возможностей;
– количество образцов, необходимых для изучения однородности;
– количество образцов, необходимых для изучения стабильности;
– количество образцов, необходимых для определения характеристик ССО;
– количество материала, необходимого для одного измерения.

Количество образцов, которое требуется для получения ССО, необходимо планировать заранее. Необходимо учесть количество образцов, которое будет реализовано в течение срока годности СО. Срок годности, являясь функцией стабильности, также влияет на количество необходимого сырья. Например, многие микробиологические материалы имеют ограниченную стабильность, и поэтому срок годности у них будет меньше, чем, например, у осадочных отложений, сертифицированных (аттестованных) по микроэлементам. При равном количестве образцов, которые предполагается реализовать в течение года, для исследования микробиологических материалов потребуется меньше образцов, чем для исследования осадочных пород. Однако, при изготовлении микробиологических ССО может понадобиться значительно больше образцов для определения стабильности в первый(ые) год(ы) или в течение всего срока годности материала.

5.5 Анализ технико-экономических возможностей

Если имеются сомнения в возможности изготовления достаточно однородного и стабильного ССО и определения его характеристик, в программу сертификации (аттестации) может быть включен анализ технико-экономических возможностей (см. [11]) по вопросам, касающимся лучшего способа приготовления образца, стабильности материала или соответствия его назначению (см. [11], [12]). Иногда анализ технико-экономических возможностей проводится для того, чтобы привлечь лаборатории к определению характеристик на собственном точно налаженном оборудовании с применением своих методик. Для анализа технико-экономических возможностей при определении характеристик СО, рекомендуется брать партию материала, незначительно отличную от материала, используемого для разрабатываемого СО.

5.6 Необходимые сроки годности и хранения СО

Предполагаемый срок годности СО является важным параметром при составлении программы сертификации (аттестации). Другим важным параметром по отношению к стабильности является срок хранения ССО. В зависимости от природы механизма, воздействующего на стабильность материала, для увеличения срока годности и/или срока хранения могут быть предприняты различные способы. Главным из рассматриваемых способов является регулирование влаги, так как излишняя сушка, так же как и высокое содержание воды, может дестабили-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

зировать материал. Во многих случаях влага оказывает значительное влияние на механизмы, ведущие к нестабильности матрицы и/или параметров. Для приостановки активности бактерий может быть применена стерилизация или пастеризация материала. Однако такие меры могут оказать негативный эффект на стабильность. Соответствующая информация по стабильности и условиям хранения может быть найдена в справочной литературе или получена от пользователей аналогичных типов материалов (в области промышленности и т. д.). При приготовлении растворов срок годности и/или срок хранения можно увеличить введением добавок. Срок хранения материала является функцией условий хранения в такой же степени, как и функцией качества изучения стабильности, которая определяет, до какой степени результаты могут быть экстраполированы (см. 8.5).

5.7 Приготовление образца

5.7.1 Введение

В настоящем разделе приводятся рекомендации по некоторым специфическим вопросам, которые требуют тщательного рассмотрения и необходимы для успешной разработки программы сертификации (аттестации).

5.7.2 Синтетические СО

Синтетические СО, такие как чистые вещества, растворы и газовые смеси, зготавливаются по технологиям, совершенно отличающимся от технологий изготовления большинства матричных СО. Для уменьшения общего количества примесей при приготовлении чистых веществ могут использоваться технологии очистки. Выбор таких технологий зависит от присутствия основного интересующего компонента и может включать дистилляцию и/или перекристаллизацию. После процесса последовательного разделения материала (при изготовлении партии ССО) партия должна быть обработана, как изложено в 5.7 – 5.9.

Многие растворы и газовые смеси изготавливаются гравиметрическим методом, для которого можно получить точно установленный бюджет неопределенности. Чистота (или состав) исходных материалов входит в модель для расчета состава разрабатываемого ССО, она формирует его неопределенность. Для приготовления партий материалов также широко используются объемные методы.

Как правило, объемные методы легче выполнить, но они связаны с большей неопределенностью, чем гравиметрические методы приготовления.

5.7.3 Смешивание материалов

В том случае, если значение параметра, которое необходимо получить, слишком велико или слишком мало, может применяться смешивание двух или более матриц. Этот процесс лучше проводить с подобными матрицами, хотя рассматриваемые как «подобные» матрицы могут значительно отличаться. Для проведения правильного смешивания материал должен находиться в таком состоянии, которое исключает скопление частиц. Обычно содержание влаги в используемых материалах является доминирующим фактором. Если используется мате-

O'ZSTANDART DAVLAT
STANDARTLASHTIRISH
HAZURAT N. PO...
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

риал «воздушной сушки», как правило, в процессе хорошего перемешивания исчезают скопления. Это же относится к материалам, которые ведут себя как суспензии. Потенциальная проблема возникает, если скопления не исчезают в процессе перемешивания. Небольшое скопление частиц может быть неизбежным. Например, соевый порошок, содержащий менее 2 % влаги, остается достаточно липким.

Дополнительное требование для правильного смешивания различных матриц заключается в том, что плотность и гранулометрический состав смешиваемых материалов должны быть достаточно схожи и ограничены. Это в значительной степени уменьшит риск расслоения. С применением подходящей технологии и точного выполнения процесса измельчения частиц и технологии смешивания можно получить партию материала, который имеет хорошие свойства в отношении однородности и стабильности.

Для проверки однородности, смешиваемые материалы могут быть подвергнуты ускоренному исследованию, при котором однородность сертифицруемых (аттестуемых) параметров определяется на нескольких порциях смешанного материала. Изучение может начинаться с малого количества порций, но достаточно большого количества материала, чтобы получить некоторое представление об однородности. Для того, чтобы получить весомые результаты и принять решение о возможности применения смешанного материала для дальнейшей обработки, необходимо проанализировать 10 порций материала.

5.7.4 Введение добавки

Бывают случаи, когда при изготовлении СО необходимо введение добавки. Этот метод используется при приготовлении экстрактов из твердых материалов, а также при изготовлении серии из трех ССО ПХБ (полихлорированных бифенилов) в свином жире, когда ССО при повышенной температуре становится жидким. Другими примерами, где введение добавки необходимо для получения ССО с требуемыми свойствами, являются жидкости, металлы и сплавы, масла и газовые среды производственных помещений.

Главная проблема при введении добавки – это достижение достаточной однородности и стабильности разрабатываемого СО. Использование правильного метода введения добавки может привести к получению материала, который соответствует требованиям в отношении однородности и стабильности, даже в случае твердых материалов. Подходящим методом введения добавки для твердых материалов является, например, технология «начальной влажности», когда добавляемый компонент растворяется в соответствующем количестве растворителя, достаточном для того, чтобы полностью смочить поверхность твердого материала. Растворитель надо выбирать так, чтобы степень его испарения можно было регулировать. Если степень испарения очень большая, то добавка может снова испариться через поры и скопления. В этом случае добавка не может достаточно хорошо соединиться с поверхностью, которая оказывает влияние на стабильность материала. Слишком низкая степень испарения приведет к миграции других составляющих, находящихся в матрице, или даже к их потере.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Для некоторых групп матриц ССО введение добавки недопустимо для получения материала с требуемыми значениями сертифицируемых (аттестуемых) параметров, так как это может привести к созданию ССО, которые ведут себя совершенно иначе, чем обычные образцы. Как правило, основные различия в связующем материале аналитов, полученных естественным путем, и аналитов с добавками могут привести, например, к неодинаковому поведению их при экстракции. Чтобы создать материал, характерный для реальных образцов, необходимо проверить, эквивалентен ли материал с добавкой натуральному (загрязненному) материалу.

5.7.5 Гомогенизация и разделение

Отобранный материал обычно подвергают нескольким стадиям обработки перед тем, как он становится СО. Необходимые этапы в этом процессе могут включать сушку, измельчение, просеивание, консервацию и дальнейшее разделение/розлив. При разработке программы необходимо установить стадии приготовления образцов. Например, можно приготовить материал для образцов в виде экстракта. Предпочтительно, чтобы в процессе приготовления образцов материал оставался в своем первоначальном виде, хотя неоднородность должна быть, как правило, уменьшена, а стабильность увеличена.

Требуемая неопределенность значений параметров СО и необходимый срок годности диктуют требования при выборе технологии приготовления образцов. Надо помнить, что метод, который применяется для изготовления разрабатываемого СО, влияет на возможное применение этого материала. Например, разделение экстракта сделает невозможной проверку точности проведения экстракции в лаборатории потребителя. Когда решается вопрос о приготовлении сырья, подходящего для сертификации (аттестации) с точки зрения области применения ССО, надо учитывать все стадии приготовления ССО.

5.8 Исследование однородности

В программе сертификации (аттестации) партий СО необходимо предусмотреть исследование однородности, чтобы продемонстрировать, что партия экземпляров (в бутылях) достаточно однородна. Вопросы обеспечения качества так же важны, как определение остаточной межэкземплярной дисперсии в партии, которая является составляющей неопределенности значения параметра ССО. Даже в том случае, когда предполагается, что материал будет однородным, например раствор, требуется оценка межэкземплярной неоднородности. Если СО находится в твердом состоянии, включая суспензии и осадки, необходимо предусмотреть изучение неоднородности между экземплярами, чтобы определить минимальное количество отбираемой пробы. Такое исследование однородности не увеличивает неопределенность значения рассматриваемого параметра. Необходимое количество дополнительных образцов зависит от исследования межэкземплярной однородности. Минимальное количество единиц, отобранных случайным образом, должно быть от 10 до 30, но не менее 10.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT B. MUVOFIQLASHTIRISHVA
10AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Оптимальное количество проб, необходимых для изучения однородности, можно определить методами, основанными на статистике. Такие методы, обычно, принимают во внимание невозможность определения какой-либо неоднородности, например, из-за неопределенности измерений. Количество экземпляров СО зависит от размера партии, поэтому несколько образцов, выбранных из партии, могут рассматриваться как «представители» всей партии. Это требование должно быть сопоставлено с неопределенностью измерений, которая является (в условиях повторяемости) функцией стандартного отклонения повторяемости результатов измерения и количества повторных измерений. Вышеупомянутые статистические методы помогут определить оптимальное количество экземпляров и количество повторных измерений.

5.9 Исследование стабильности

Исследование стабильности необходимо для того, чтобы определить остаточную степень нестабильности разрабатываемого СО после приготовления или подтвердить стабильность материала. Даже «стабильные» материалы могут демонстрировать нестабильность одного или более значений параметров. Различается стабильность при определенных условиях:

– хранения (долговременная стабильность);

– транспортирования (кратковременная стабильность).

Как и при исследовании неоднородности, при составлении бюджета неопределенности из-за эффектов нестабильности важны вопросы обеспечения качества. Долговременная стабильность затрагивает остаточную нестабильность значений параметров ССО при определенных условиях хранения. Важно нормировать эти условия соответственно и исследовать стабильность материала при этих условиях. Необходимо выбрать такую стандартную температуру, при которой материал практически стабилен. Многие биологические СО и СО для анализа окружающей среды демонстрируют некоторую степень нестабильности, несмотря на то, что в их определении или описании предусмотрены оптимальные условия хранения. Условия транспортирования необходимо выбрать таким образом, чтобы нестабильность материала во время транспортирования не превышала нестабильность материала при хранении на складах производителя. Поэтому кратковременная стабильность является составляющей неопределенности только тогда, когда на стабильность ССО влияют определенные условия транспортирования (например, от производителя к потребителю), выходящие за рамки условий хранения.

Исследование кратковременной стабильности обычно выполняется при различных температурах. Температура образцов может изменяться во время транспортирования от минус 50 °С до плюс 70 °С в зависимости от типа упаковки и вида транспорта. Основываясь на наблюдениях, можно определить условия транспортирования и составить инструкции по упаковке таким образом, чтобы эффективно устранить любые нежелательные побочные эффекты. Исследование кратковременной стабильности обычно проводится от одного до двух месяцев, но может быть продлено, если одновременно необходимо определить оптимальные условия хранения.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

Для исследования стабильности требуется значительное количество экземпляров СО. Предпочтительно, чтобы для каждого интервала времени при исследовании было в наличии более одного экземпляра. Поскольку большинство исследований долговременной стабильности длится от 24 до 36 месяцев, обычно с 5 или 6 интервалами времени, необходимо, по меньшей мере, от 10 до 12 экземпляров для исследования при каждой температуре. Если проект предусматривает несколько различных температур, количество экземпляров должно быть соответственно многократно увеличено. При определении кратковременной стабильности обычно проводят исследование в течение периода времени более двух недель, разбивая его на 3 – 5 интервалов. Как и при исследовании долговременной стабильности, для исследования кратковременной стабильности при каждой температуре количество экземпляров должно быть от 6 до 10. Неоднородность материала будет также влиять на количество экземпляров, необходимых для анализа стабильности. Если материал является неоднородным, то лучше сделать по одному определению на различных экземплярах, чем проводить повторные определения на небольшом количестве экземпляров.

Предпочтительным методом для исследования стабильности при сертификации (аттестации) партии является работа в условиях повторяемости. Оцененная неопределенность из-за нестабильности является излишне преувеличенной из-за влияния воспроизводимости результатов во время анализа стабильности. Работа в условиях повторяемости является возможной с использованием изохронного проекта (см. [13]). Все образцы выдерживаются при определенной температуре, при которой нестабильность, как правило, отсутствует (необязательно предусматривать температуру хранения). Эти образцы подвергаются воздействию температуры при исследовании стабильности во время испытания и выдерживаются при этой температуре на протяжении измерения всех образцов. Интервалы времени определяются временем, прошедшим с момента постановки образцов на испытание при этой температуре до момента проведения измерения.

Для классической схемы (см. 8.2) необходимо выбирать метод измерения с хорошей воспроизводимостью параметров. Так как поддержать хорошую воспроизводимость метода значительно труднее, чем поддержать хорошую повторяемость во время одного эксперимента, изохронный проект является более предпочтительным, чем классический проект. Кроме того, неопределенность оценивания при использовании классического проекта в любом случае больше, чем при использовании изохронного проекта. Это означает, что срок годности, который может быть установлен на основании изохронного исследования стабильности (при данном уровне неопределенности), будет больше срока годности, полученного при исследовании стабильности с использованием классической схемы. Эти преимущества компенсируют недостатки, имеющиеся из-за отсутствия данных во время исследования стабильности, в частности, для методов с (относительно) плохой повторяемостью и воспроизводимостью. Когда требуются промежуточные данные, эти измерения должны быть независимы от изохронного исследования стабильности. При сертификации (аттестации) единичного артефакта может быть использована только классическая схема.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT M. MUOFIQLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Экспериментальный проект для исследования стабильности, включая определение оптимального количества интервалов времени и количества исследуемых образцов, может быть основан на статистическом проекте, учитывающем, например, неспособность определить какую-либо нестабильность с использованием данного измерительного метода. Кроме того, в большинстве случаев при исследовании стабильности применяется эмпирическая модель, так, что количество интервалов времени должно быть достаточно большим, чтобы правильно оценить достоверность модели. Например, для линейной модели, которая имеет два параметра (отрезок на оси координат и угловой коэффициент), необходимо взять, по меньшей мере, 3–4 точки, но часто и больше, чтобы сделать более точную оценку. Для моделей с большим числом параметров количество интервалов времени при исследовании стабильности должно быть увеличено соответственно.

5.10 Выбор методов измерения

Метод измерения, используемый при исследовании однородности, должен иметь очень хорошую повторяемость и избирательность (селективность). Для изучения стабильности, когда образцы измеряются в разные дни, первостепенное значение имеет избирательность и воспроизводимость метода измерений. Поэтому методы исследования однородности и стабильности не обязательно должны быть одни и те же. Это не является недостатком, так как прослеживаемость результатов при исследовании однородности, стабильности и определении характеристик устанавливается к общему стандартному материалу. Таким материалом может быть материал, который подходит для оценивания различных калибровок или результатов различных методов измерений. Обеспечение прослеживаемости всех измерений в программе сертификации (аттестации) является важным требованием (см. Руководство ISO 34 и [14]).

Для определения характеристик разрабатываемого СО, особенно матричных СО, предпочтительно использовать несколько методов и несколько лабораторий. Как эти методы, так и их выполнение лабораториями должны быть «на современном уровне», а результаты измерений должны прослеживаться к эталонам, нормированным в программе.

Определение характеристик может выполняться различными путями. Существует два основных способа:

a) определение характеристик одним методом;

b) определение характеристик несколькими методами и/или несколькими лабораториями.

Способ b) включает совместные экспериментальные исследования или совместные испытания. Оба названия связывают объединенные усилия координатора и участников по определению характеристик СО. Во всех случаях методы измерений, используемые для определения характеристик, должны обеспечить прослеживаемость к «принятым стандартным материалам», предпочтительно к единицам СИ. Вопрос прослеживаемости результатов измерений выходит далеко за пределы действительных измерений; он также включает преобразование про-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISHNI
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

бы. Преобразование пробы означает переход материала (или артефакта) из одного (физического, химического) состояния в другое. Примерами таких преобразований пробы могут быть деструкция пробы и экстракция того состава, который должен быть измерен.

Измерения при исследовании однородности, стабильности и определении характеристик материала должны быть объединены для того, чтобы получить правильную оценку значения параметра и его стандартную неопределенность.

Требуется, чтобы результаты измерений относились к одной «шкале», т. е. чтобы все измерения выполнялись на соответственно откалиброванном оборудовании, и результаты этих калибровок могли сравниваться. В частности, когда в проведении измерений участвует несколько лабораторий, для проверки степени согласованности между калибровками может быть использовано какое-то стандартное вещество, смесь или раствор. Такой подход, с одной стороны, ставит задачу подобрать соответствующие эталоны и установить метрологическую прослеживаемость, с другой стороны, дает возможность продемонстрировать обоснованность и сравнимость результатов, полученных при выполнении различных этапов программы.

5.11 Сертификация (аттестация)

Сертификация (аттестация) ССО изложена в разделе 11.

5.12 Краткое изложение программы

В общем виде изготовление СО включает следующие стадии:

a) определение СО, т. е. выбор матрицы, сертифицируемых (аттестуемых) параметров и требуемых диапазонов их значений, а также определение границ требуемой неопределенности;

b) планирование процедуры отбора образцов;

c) планирование процедуры подготовки проб;

d) выбор методов измерения, пригодных для исследования однородности и стабильности;

e) планирование определения характеристик СО;

f) отбор образцов;

g) подготовка проб;

h) выбор подходящих методов для определения характеристик;

i) исследование однородности;

j) исследование стабильности;

k) определение характеристик СО;

l) объединение результатов исследования однородности, стабильности и определения характеристик, включая полное оценивание неопределенности измерений;

m) оформление сертификата, отчета по сертификации (аттестации) (при необходимости).

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT VA MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

6 Оценивание неопределенности измерения

6.1 Основы оценивания неопределенности значения параметра (сертифицированного (аттестованного) СО

Основой для любого оценивания неопределенности измерения является GUM. В программах разработки ССО можно провести оценивание по принципу, приведенному в GUM:1993 (раздел 8). Для ССО эта процедура может быть представлена следующим образом:

a) выражают соотношение между значением сертифицируемого (аттестуемого) параметра и всеми входными величинами, от которых значение параметра зависит математически. Это соотношение должно включать все величины, которые могут внести значительный вклад в неопределенность значения параметра, и называется моделью измерения;

b) определяют значения всех входных величин, либо основываясь на статистическом анализе серии данных, либо другими средствами;

c) оценивают стандартную неопределенность для всех входных величин, используя оценивание по типу A для величин, полученных на основе статистического анализа данных, или по типу B для всех других величин;

d) оценивают ковариации между любыми входными величинами;

e) рассчитывают значение параметра (x), т. е. значение сертифицируемой (аттестуемой) характеристики;

f) определяют суммарную стандартную неопределенность, связанную со значением параметра на основании стандартных неопределённостей и ковариаций, связанных с входными величинами, используя формулу распространения, приведенную в GUM:1993 (раздел 5);

g) определяют коэффициент охвата k, чтобы получить расширенную неопределенность U, для которой можно допустить, что интервал $[x - U, x + U]$ содержит большую часть распределения значений, которые могут обоснованно быть приписаны сертифицируемой (аттестуемой) характеристике. Выбор коэффициента охвата должен быть основан на требуемом уровне доверия (обычно 95 %), вероятной функции плотности y и (если приемлемо) числа степеней свободы;

h) значение параметра должно быть представлено вместе с расширенной неопределенностью U и коэффициентом охвата k в соответствии с Руководством ISO 31.

В большинстве случаев можно следовать описанному методу. Однако существуют некоторые ситуации, когда должны быть выбраны другие способы, которые рассматриваются в GUM. К таким ситуациям относятся:

– случаи, когда для модели, описывающей соотношение между значением параметра и входными величинами, не существует приближенной математической формулы;

– случаи, когда линейная аппроксимация, полученная применением формулы для суммарной и расширенной неопределенности, явно недействительна.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...

В этих случаях для расчета неопределенности, связанной со значением параметра ССО, могут быть использованы другие статистические методы, включая методы Монте Карло или bootstrap (будстреп - метод ступенчатого перехода от малых значений к большим). В настоящем документе допускается применение описанного метода. В других случаях надо действовать в соответствии с GUM.

Подробное оценивание составляющих неопределенности приведено в GUM. Во многих случаях составляющие неопределенности определяются для того, чтобы воспользоваться имеющимися данными, такими как результаты ис следования пригодности метода, как описано в [15] (раздел 7).

Составляющие неопределенности, для оценивания которых требуются особые указания, включают неопределенность из-за неоднородности партии, неопределенность по результатам исследования долговременной и кратковременной стабильности. Оценивание этих составляющих неопределенности описывается в [15] и разделах 7 (исследование однородности) и 8 (исследование стабильности) настоящего документа. Некоторые дополнительные указания по оцениванию неопределенности измерения при определении значения параметра для партии даются в разделах 9 и 10.

Неопределенность значений параметров ССО отдельных изделий (артефактов), сертификация (аттестация) которого основана на однократной калибровке, может быть получена с использованием обычной процедуры, изложенной в общих чертах в GUM. Бюджет неопределенности такого типа ССО должен также включать влияние долговременной стабильности.

6.2 Базовая модель определения характеристик партии

Моделирование процесса определения характеристик для оценивания неопределености не является типовой или строго математической задачей. Установление правильной модели для значения параметра определенного ССО является комплексной задачей, которая должна тщательно выполняться в отношении расчета всех составляющих метода приготовления и сертификации (аттестациии) материала.

Одним из основных требований к такой модели является включение всех факторов, которые могут вносить значительный вклад в неопределенность, связанную со значениями параметров ССО. Для того, чтобы суммарная стандартная неопределенность СО была полной, необходимо признать, что однородность, долговременная и кратковременная стабильность также играют важную роль наряду с определением характеристик партии. Неопределенность ССО можно представить следующим образом:

a) неопределенность сертифицируемого (аттестуемого) значения, полученного для партии (при определении характеристик);

b) неопределенность, относящаяся к единичной упаковке (однородность);

c) неопределенность, возникающая в период доставки ССО к потребителю (кратковременная стабильность);

d) неопределенность к моменту продажи ССО (долговременная стабильность).

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDART
NAZORAT
AXBOROT
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Такое описание неопределенности ССО, связанной со значением параметра, предполагает следующие условия:

a) определение характеристик материала связано с неопределенностью;

b) пользователь, как правило, использует только один образец в одно и то же время;

c) материал хранится у производителя или продавца длительный период времени;

d) материал транспортируется к пользователю.

Все эти факторы могут внести значительный вклад в неопределенность, связанную со значением, приписанным измеряемой величине ССО (т. е. сертифицированным (аттестованным) значениям). Оценка влияющих факторов не выходит за рамки обычных действий. Оценивание неопределенности не предназначено и не должно быть использовано для расчета случайностей, ошибок, неправильного применения, неправильного транспортирования ССО и т. д. Такой подход соответствует GUM:1993 (пункт 3.4.8).

Модель для определения характеристик ССО может быть выражена следующим образом:

$$x_{\mathrm{CRM}} = x_{\mathrm{char}} + \delta x_{\mathrm{bb}} + \delta x_{\mathrm{lts}} + \delta x_{\mathrm{sts}} \qquad (1)$$

где x_{CRM} – значение параметра;

x_{char} – значение параметра, полученное при определении характеристи партии или для отдельного артефакта;

δx_{bb} – погрешность вследствие межэкземплярой неоднородности;

δx_{lts} и δx_{sts} – погрешности из-за долговременной и кратковременной нестабильности.

Обычно исследование однородности и стабильности планируется таким образом, что значения погрешностей равны нулю, а значения неопределенностей не равны нулю.

Предполагая независимость переменных, неопределенность ССО можно выразить следующим образом:

$$u_{\mathrm{CRM}} = \sqrt{u^2_{char} + u^2_{bb} + u^2_{lts} + u^2_{sts}} \qquad (2)$$

используя формулу распространения погрешностей GUM:1993 (формула E.3) и составляющие неопределенности u_{bb} (межэкземплярная стандартная неопределенность), u_{lts} (стандартная неопределенность из-за долговременной нестабильности) и u_{sts} (стандартная неопределенность из-за кратковременной нестабильности), соответствующие членам погрешности в данной модели. Суммарная стандартная неопределенность, связанная со значением параметра ССО, может быть связана со сроком хранения материала (см. раздел 8).

Для СО, сертифицированных (аттестованных) по радиоактивным изотопам, период долговременной стабильности является функцией времени. Модель, используемая для оценивания неопределенности значения параметра такого типа

O'ZBEKISTON STANDARTLASHTIRISH, METROLOGIYA VA SERTIFIKATLASHTIRISH AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI RIVOJLANTIRISH BOSHQARMASI

СО, должна быть рассчитана с учетом зависимости сертифицированного (аттестованного) значения от времени.

Основные рекомендации по моделированным измерениям можно найти в GUM и [15]. Конкретные указания по моделированию и оцениванию данных, при сертификации СО приводятся в разделах 7 – 10.

В некоторых случаях возможно отклонение от основной модели. К таким случаям относятся ситуации, когда отсутствует транспортирование образцов или когда точно установлено, что неопределенность, указанная в сертификате, не включает транспортирование образцов. Определённые указания по оцениванию этих составляющих неопределенности приведены в разделах 7 (исследование однородности), 8 (исследование стабильности), 9 и 10 (определение значения параметра).

Если, например, образец, который чувствителен к повышеной температуре, транспортируется от изготовителя к потребителю в течение 6 недель, а изготовитель планирует для транспортирования максимум 1 неделю, значения параметров ССО могут претерпеть некоторые изменения. При условии, что изготовитель точно устанавливает параметры в своем сертификате (или в другой документации), он имеет право ограничить время исследования кратковременной стабильности соответственно.

6.3 Источники неопределенности

Отдельно от указанных источников неопределенности источники неопределенности, встречающиеся в методиках измерений, должны быть также включены в модель. Эти источники неопределенности приводятся как в GUM, так и в [15]. Для того чтобы упростить определение всех составляющих неопределенности при составлении модели, рекомендуется составить основной их перечень.

Многие методы измерений имеют оценку границ неопределенности измерений, и модели, существующие для таких методов, могут применяться для оценивания неопределенности значения параметра ССО также успешно. Надо отметить, что любые изменения в конкретной методике измерений должны сопровождаться пересмотром модели неопределенности.

Часто модели неопределенности методов измерений содержат взаимосвязанные составляющие, т. е. составляющие неопределенности, которые зависят друг от друга. Такая взаимосвязь составляющих может выражаться как ковариация (см. 6.1), даже если она не проявляется, когда метод измерения используется ежедневно. Для получения точной оценки суммарной стандартной неопределенности, связанной со значением параметра ССО, решающее значение имеет оценивание ковариаций и корреляций. Чтобы облегчить процесс нахождения ковариаций, рекомендуется документировать, какие составляющие неопределенности находятся во взаимосвязи. Документирование позволяет относительно быстро идентифицировать возможные источники ковариаций и корреляций.

В GUM:1993 (приложение F) приведены некоторые дальнейшие указания по оцениванию результирующих ковариаций.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZURAT N. MUNOFIQLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
SORIY ETISH BOSHQARMASI

6.4 Вопросы, касающиеся функций распределения

Большинство статистических методов требуют принятия косвенных или прямых допущений, касающихся функции плотности вероятности переменной при исследовании. Подход, описанный в GUM, не составляет исключения, так как в процессе оценивания будет определена или предположена функция плотности вероятности. Модели, используемые для сертификации (аттестации) СО, не составляют исключения из этого принципа, так как они построены на основной статистической теории. Часто эти предположения делаются скорее косвенно (например, при использовании определенной статистической оценки или метода оценивания по типу В), чем определяются непосредственно. Многие статистические методы, например, допускают нормальное распределение данных. Это предположение также лежит в основе большинства статистик в настоящем документе. Для множества данных при измерениях состава такое приближение справедливо, тогда как при проведении других измерений, таких как определение малых количеств, это допущение может быть недействительно.

Анализы регрессии и дисперсии основаны на допущении нормального распределения данных. Однако такие статистические средства хорошо работают на данных, имеющих одномодальную функцию распределения, когда она используется для оценки дисперсий (см. разделы 7 и 8 и [21]).

Проблема возникает тогда, когда распределение данных при экспериментальном определении характеристик имеет множество максимумов. Это означает, что материал не может быть сертифицирован (аттестован) из-за отсутствия совпадения результатов, полученных в разных лабораториях и/или разными измерительными методами. Приписывание единого значения параметра возможно только тогда, когда существует согласование методов и/или согласование между лабораториями. Небольшие различия могут быть разрешены введением дополнительной составляющей неопределенности, оценивающей этот эффект. Если существует согласование между лабораториями, использующими определенный метод, может рассматриваться сертификация (аттестация) с получением результата значения параметра, зависящего от метода. Если нет согласования между лабораториями, и группирование по методам не решает проблему, то данные, полученные при определении параметров, являются неприемлемыми для установления значений параметров.

6.5 Применение соотношений величин

Существует потенциальная проблема в использовании соотношений величин, например, при исследовании стабильности [16]. Надо отметить, что соотношение двух нормально распределенных переменных необязательно имеет нормальное распределение [17]. Действительное распределение соотношения двух переменных зависит как от распределений двух включенных переменных, так и от действительного значения параметров этих функций распределения. В частности, когда значение параметра может быть равно нулю, как, например, при некоторых измерениях цветности, использование соотношений может привести к

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

проблемам, так как соотношения будут следовать распределению Коши [17]. Это распределение не имеет моментов, которые означают, например, что дисперсия не определена, и неопределенность измерения невозможно оценить на основе приписанной плотности распределения.

Сократить до минимума влияние случайной составляющей погрешности при измерении можно путем точного применения закона распространения неопределенности, т. е. добавлением необходимых членов ковариации между двумя переменными, формирующими соотношение. Такое «уменьшение неопределенности» часто достигается с использованием соотношений; использование закона распространения неопределенности в отношении измеренных данных имеет преимущество, так как является безопасным относительно артефактов в функции распределения соотношений, и в то же время приводит к желаемому эффекту «устранения составляющих случайной погрешности» [18].

6.6 Выбор коэффициента охвата

Коэффициент охвата, приведенный в 6.1 (перечисление g), определяется на основе функции распределения, принятой для значения параметра (обычно нормальное распределение), и уровне доверия (обычно 95 %). Как следствие, коэффициент охвата $k = 2$ часто приписывается на этой основе (нормальное распределение, доверительный интервал 95 %). Когда рассматривается количество (эффективных) степеней свободы вместо приписывания коэффициента охвата, может быть использовано t-распределение Стьюдента.

В тех случаях, когда распределение значения параметра при рассмотрении асимметрично и результат вычисления следует распределению Пуассона, то до определения расширенной неопределенности и коэффициента охвата должен быть установлен доверительный интервал.

6.7 Повторная сертификация (аттестация)

С течением времени действительное значение параметра ССО может отклоняться от сертифицированного (аттестованного). Когда действительное значение параметра ССО лежит вне области, указанной в его сертификате, существует два основных пути решения проблемы:

– изъять партию ССО/СО, или

– провести повторную сертификацию (аттестацию) материала.

Выбор между двумя вариантами основывается как на экономических, так и на технических факторах. Технические причины для изъятия партии ССО могут включать, например, ухудшение качества матрицы (одной или более ее составляющих), о чем может быть сделан вывод на основании исследования стабильности или наблюдения за стабильностью (см. 8.4). Изъятие ССО из продажи может быть предпочтительнее, когда оставшаяся партия единиц достаточно мала, чтобы делать повторную сертификацию (аттестацию).

Повторная сертификация (аттестация) предполагает определение однородности, стабильности и/или определение характеристик СО заново. Причиной для

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATI VA METROLOGIYA
AGENTLIGINING AXBOROT
TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

повторной сертификации (аттестации) может быть также улучшение измерительных возможностей в определенной области (если это экономически выполнимо). Изготовленный материал может быть качественным, но, тем не менее, требуется усовершенствовать процедуру установления значений параметров, чтобы уменьшить их неопределенности и сделать этот ССО полезным для пользователей.

Наблюдаемая в практике повторная сертификация (аттестация) в некоторых случаях проводится из-за постепенного изменения свойств материала. Примером такого явления может быть изменение теплотворной способности угля со временем, даже если уголь хранится в наилучших возможных условиях.

7 Исследование однородности

7.1 Введение

Большинство СО изготавливается в виде партии экземпляров (т. е. бутылей, ампул или порций для испытаний). Окончательным шагом при изготовлении многих СО является разделение партии на готовые к применению экземпляры. Для исследования однородности в соответствии с планом отбора проб выборка из партии составляет обычно от 10 до 30 экземпляров. Существуют различные методы отбора проб из партии, например, случайный отбор, многослойная выборка или систематический отбор. Схемы случайного отбора или многослойной выборки обычно применяются на практике и обеспечивают выборку, которая может рассматриваться как представительная выборка всей партии. Если нет вероятности наличия неоднородности в партии или она не обнаружена, могут также использоваться схемы систематического отбора проб.

Результаты исследования[1)] межэкземплярной однородности обеспечивают оценивание одной из составляющих неопределенности в модели сертификации (аттестации) (см. раздел 6). Размеры этой составляющей неопределенности могут колебаться в широких пределах и зависят от природы СО. Такой метод исследования однородности применим только тогда, когда сертификат оформляют на партию экземпляров СО.

Вторым важным видом неоднородности является внутриэкземплярная однородность, влияние которой можно значительно уменьшить, предоставив пользователю точные инструкции. Они могут включать указание по перемешиванию образцов, а для гранулированных материалов – размер минимальной пробы. Такая наименьшая испытуемая порция материала может рассматриваться при точном отборе как представительная проба СО в пределах сертифицированной (аттестованной) неопределенности.

7.2 Материалы

Предполагается, что СО, приготовленные как растворы или чистые соединения

[1)] В случае ссылки на межэкземплярную однородность то же самое относится и к другим видам СО, таким как ампулы и испытательные образцы.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

(если они сертифицируются (аттестовываются) относительно определения чистоты состава, а не содержания примесей), имеют высокую степень однородности по физической (термодинамической) природе. Эти материалы могут также иметь некоторую неоднородность, например, из-за градиента плотности (концентрации); металлы, содержащие окклюдированные газы, также могут быть не однородными. Целью исследования однородности таких материалов является определение любых примесей, взаимных влияний или неравномерного распределения, которые могут возникнуть из-за невыявленных проблем во время приготовления.

В таких случаях ожидается пренебрежительно малый вклад неопределенности (или его отсутствие) при исследовании межэкземплярной неоднородности. Даже в случаях, когда можно предположить полную однородность материала, такое допущение должно быть подтверждено экспериментальным исследованием однородности. Такие материалы, как смешанные порошки, металлы, сплавы и т. д., являются гетерогенными по природному составу. Поэтому СО, приготовленные из таких материалов, должны быть исследованы для оценивания степени неоднородности. Величина составляющей неопределенности из-за межэкземплярной неоднородности может быть мала или даже незначительна по сравнению с неопределенностью, связанной, например, с исследованием стабильности или определением характеристик, но в некоторых случаях эта составляющая имеет такое же значение, как составляющая неопределенности, полученная при определении значений параметра. Уменьшение неоднородности в партии в большей мере зависит от имеющегося выбора во время приготовления материала.

7.3 Понятие однородности

Теоретически материал является полностью однородным в отношении приведенной характеристики, если не существует различий между значениями характеристики в разных экземплярах (порциях) материала. Практически материал считается однородным в отношении приведенной характеристики, если разница между значениями этой характеристики в разных экземплярах (порциях) материала ничтожно мала по сравнению с составляющей неопределенности, полученной при определении характеристик.

Существует экспериментальный предел обнаружения неоднородности партии (u_{bb}). Необходимо учесть, что существует риск недооценки этой составляющей неопределенности из-за ограничений, связанных с методом измерений. В частности, риск такой недооценки существует, когда используют только те методы, которые имеют недостаточную повторяемость. Пробы, взятые для измерений, должны быть достаточно велики, чтобы этот тип пробы не оказывал значительного влияния на неопределенность из-за повторяемости измерений (см. 7.10).

Здесь имеется ввиду неоднородность объема, так как для большинства СО этот тип неоднородности является наиболее распространенным. Существуют исключения: например, при проведении анализа поверхности в качестве СО могут использоваться тонкие пластины или пленки. Соответствующая неоднородность

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT VA MUVOFIQLASHTIRISH
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

возникает в направлении, параллельном, а не перпендикулярном поверхности. Приведенные положения могут также применяться к другим типам неоднородности, но предлагаемые рекомендации необходимо сопоставлять со специальными информационными источниками, включая международные стандарты, описывающие соответствующие методы измерений.

7.4 Применение на практике

Характеристики неоднородности СО должны быть определены в отношении каждого интересующего параметра. Для СО, имеющего относительно много сертифицируемых (аттестовываемых) параметров, оценка степени неоднородности для всех характеристик является трудновыполнимой задачей, как с экономической стороны, так и физически, и в некоторых случаях неосуществимой. Однако, качество изготавливаемого СО, зависит (наряду с другими факторами) от точной оценки неоднородности партии.

Практически степень неоднородности при определении параметров таких СО можно (в определенных условиях) оценить только для отдельных параметров. Эти параметры выбираются соответствующим образом на основе установленных химических или физических связей; например, взаимосвязь между элементами в разновидностях минералов СО, позволяет обоснованно допустить, что СО также имеет подобную степень однородности в отношении других (невыбранных) элементов. Примерами того, что возможно уменьшение количества параметров, включенных в исследование однородности, являются твердый и бурый уголь, где неоднородность относится к содержанию серы и/или золы. Другие параметры в такой партии материала имеют обычно лучшую однородность, чем эти параметры.

Во всех случаях необходимо получить дополнительное доказательство относительно однородности характеристик, не охваченных экспериментально при исследовании однородности. Такое доказательство можно получить, например, из справочной литературы, путем исследования стабильности или при определении характеристик материала. Доказательство, полученное таким образом, должно позволить количественно перенести значение неоднородности одной характеристики на другую при условии, что степень неоднородности не была недооценена.

7.5 Измерения

Измерения при исследовании однородности должны выполняться в условиях повторяемости (см. ISO 5725-1 для определения условий повторяемости). Кроме того, стандартное отклонение повторяемости метода измерения должно быть мало. По возможности неопределенность, связанная с определением единичного экземпляра $(s_r/\sqrt{n})$ должна быть значительно меньше, чем (ожидаемая) суммарная стандартная неопределенность при определении значения параметра.

В некоторых случаях, где этого невозможно достичь, может потребоваться

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATI VA MUVOFIQLASHTIRISH
AXBOROT TEXNOLOGIYALARI
...

альтернативный метод по отношению к методу, приведенному в [19] (пункт 7.9), который ведет к более высокой оценке неопределенности.

Измерения должны выполняться таким образом, чтобы отклонение (дрейф) при измерениях можно было отделить от отклонения внутри партии образцов. Этого можно достичь повторным измерением образцов, используемых при исследовании однородности, в случайном порядке. Альтернативой может быть изменение порядка измерения между образцами, приведенное в примере.

Пример – Предположим, что для исследования однородности используется 10 образцов и проводится по три повторных серии измерений. Подходящая схема для проведения измерений следующая:

Серия измерений 1: 1-3-5-7-9-2-4-6-8-10.

Серия измерений 2: 10-9-8-7-6-5-4-3-2-1.

Серия измерений 3: 2-4-6-8-10-1-3-5-7-9.

Отклонение из-за дрейфа в измерениях может быть обнаружено при проведении анализа отклонений по результатам в последовательном порядке измерения. Отклонение из-за подготовки пробы может быть обнаружено при анализе средних значений экземпляров, зависящих от их порядкового номера. Поэтому важно, чтобы порядковый номер партии образцов был последовательно связан с процессом отбора проб и, в частности, с процессом разделения материала.

7.6 Статистически обоснованные схемы отбора проб и анализ отклонений

Схема отбора проб, используемая для выбора экземпляров (единиц) при исследовании однородности, может быть случайная, многослойная или систематическая выборка. Схема отбора проб должна учитывать возможные недостатки метода подготовки проб, чтобы позволить провести критический анализ приготовленной партии. В большинстве случаев рекомендуется многослойная выборка, поскольку это гарантирует, что экземпляры, взятые для исследования однородности, равномерно распределены по всей партии. Схемы систематического отбора могут быть применены, когда практически нет риска невыявленных систематических воздействий или трендов в партии.

Измерения должны выполняться таким образом, чтобы любые отклонения, имеющиеся в пробах, не влияли на отклонения, которые могут возникнуть непосредственно при измерениях. В схеме измерения этого можно достичь, например, путем изменения случайным образом порядка экземпляров в комбинации с изменением порядка измерения проб.

Перед определением величины стандартной неопределенности межэкземплярной однородности, полученные экспериментальные данные должны быть проанализированы на наличие отклонений (тренда). В 8.3.1 основной способ анализа тренда приводится в контексте исследования стабильности, метрологические параметры которой могут быть также использованы для результатов, полученных при исследовании однородности как функции количества экземпляров. Если имеется значительное отклонение результатов измерений по экземплярам, то обычно из этого следует, что изготовленная партия не подходит для сертифи-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDART
NAZORAT
AXBOR
JORIY ETISH BOSHQAR

кации. Отклонение в результатах измерений является основанием для введения поправки независимо от того, является ли это статистически существенным или нет.

Для анализа тренда и, если необходимо, введения поправки на инструментальное смещение добавляется качественный контроль пробы, которая подается непосредственно к прибору.

Если наблюдается тренд в партии, может понадобиться повторная разработка метода разделения материала на пробы, чтобы исключить такой тренд.

7.7 Оценивание при исследовании однородности

Основная модель для исследования однородности, включающая в себя $i = 1...a$ экземпляров и $j = 1...n_i$ измерений, может быть выражена следующим образом (см. [20] – [22]):

$$\chi_{ij} = \mu + A_i + \varepsilon_{ij} \qquad (3)$$

где χ_{ij} – результат единичного измерения в исследовании однородности;

μ – (математическое) ожидание χ_{ij}, значение, которое принимает общее среднее по совокупности (среднее средних значений), при числе повторных измерений, стремящихся к бесконечности. Если измерения не имеют смещения, μ равно истинному значению;

A_i и ε_{ij} – погрешность межэкземплярной однородности и случайная погрешность измерения. Дисперсиями этих членов являются межэкземплярная дисперсия и дисперсия повторяемости соответственно. Обычно допускается, что A_i и ε_{ij} взаимно независимы, это значит, что межэкземплярная неоднородность не влияет на повторяемость измерений, и наоборот. Кроме того, может быть принято, что переменная A_i нормально распределена с нулевым средним значением и дисперсией σ_A^2. Часто допускается, что случайная погрешность измерения нормально распределена с нулевым средним значением и дисперсией σ^2 [21].

Для проведения межэкземплярного исследования однородности могут разрабатываться различные планы экспериментов. В приложении В (пункт В.2) приведен пример применения метода гнездового однофакторного дисперсионного анализа.

7.8 Исследование межэкземплярной однородности

Исследование межэкземплярной однородности направлено на определение межэкземплярной дисперсии. «Группы», как описано в предыдущем подразделе, представляют собой экземпляры (единицы). Две типичных экспериментальных схемы для исследования межэкземплярной однородности представлены на рисунках 1 и 2.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI



Рисунок 1 – Схема исследования межэкземплярной однородности [22]

На рисунке 1 представлена схема для случая, когда экземпляры можно разделить на пробы. В приведенном проекте из-за того, что множество испытательных порций (проб) было отобрано от каждого образца партии и индивидуально преобразовано, «межэкземплярная» дисперсия включает только межэкземплярную неоднородность, в то время как дисперсия «внутри экземпляров» включает неопределенности измерений, преобразования и отбора проб. Из-за перспективы получения несмещенной оценки неоднородности материала этот случай является идеальным.

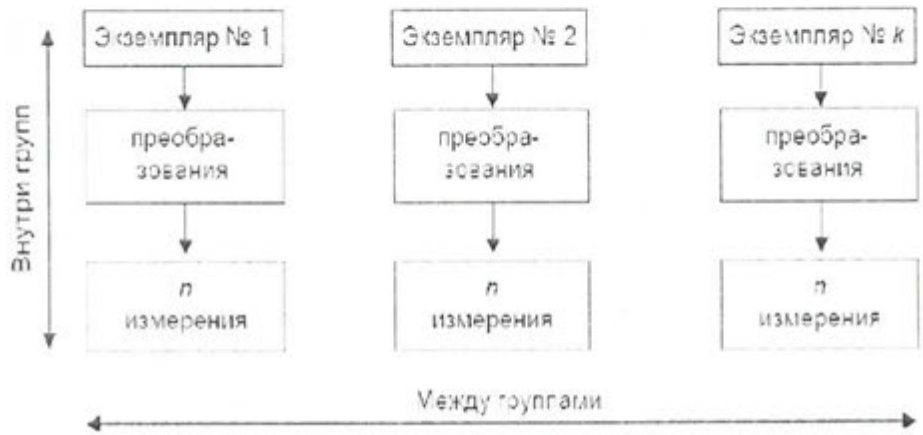


Рисунок 2 –

Альтернативный план межэкземплярной однородности [22]

На рисунке 2 представлена схема для случая, когда пробы экземпляра взять невозможно, например, по экономическим причинам. При выполнении такого плана межэкземплярная однородность включается в дисперсию «между группами», так как существуют какие-то эффекты, возникающие при преобразовании пробы. Дисперсия «внутри групп» охватывает только повторяемость измерения. С испытываемыми порциями или «одноразовыми» пробами обычно можно провести только одно измерение, в этом случае количество повторных измерений

O'ZBEKISTON STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATI, METROLOGIYA VA SERTIFIKATSIYALASHTIRISH AGENTLIGI

равно единице. В таких случаях отсутствуют эффекты внутриэкземплярной однородности для расчета. В тех случаях, когда пробы позволяют проводить многократные измерения после преобразования, n будет больше.

В тех случаях, где n больше 1, данные могут быть обработаны с применением дисперсионного анализа (см. приложение А (пункт А.1) и приложение В (пункт В.2).

Если используется однофакторный дисперсионный анализ, s_{bb} можно рассчитать в обоих случаях по формуле

$$s_{bb}^2 = s_A^2 \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_a} \qquad (4)$$

В этих случаях межэкземплярная дисперсия S_{bb}^2 идентична U_{bb}^2

7.9 Недостаточная повторяемость метода измерения

Если невозможно провести исследование однородности с использованием метода измерения, который имеет достаточную повторяемость, то необходим другой способ для оценивания максимального эффекта. Если u_{bb} обозначает составляющую неопределенности из-за неоднородности партии, которая будет включена в модель для сертификации (аттестации), следует записать:

$$\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n} \le u^2_{bb} \le s^2_{bb} + \frac{s^2_r}{n_a} \qquad (5)$$

Дисперсия повторяемости может быть получена отдельно или установлена равной MS_{within}. В правой части этого выражения представлен квадрат неопределенности, связанный с результатом анализа одного экземпляра. В левой части представлен «чистый» эффект из-за межэкземплярной неоднородности, оцененной с использованием дисперсионного анализа.

Различные методы получения оценки неопределенности в случаях, когда расчеты при недостаточной повторяемости метода измерения отличаются от результата, полученного по уравнению (4), приводятся в [19]. Влияние стандартного отклонения повторяемости на s_{bb} может быть принято в расчет в формуле:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{v_{MS_{within}}}}, \qquad (6)$$

где: MS_{within} равно дисперсии повторяемости измерений, используемой при исследовании межэкземплярной однородности.

Это выражение основано на допущении, что для s_{bb} может быть установлен доверительный интервал и что половина ширины 95 %-ного доверительного интервала, преобразованного в стандартную неопределенность, может быть использована как мера влияния повторяемости метода на оценку s_{bb}. Это выражение является примером того, как можно принять в расчет неспособность оценить

O'ZSTANDART AGENTLIGA STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

неоднородность. Могут быть разработаны альтернативные методы, но они должны отвечать критериям, приведенным в уравнении (5).

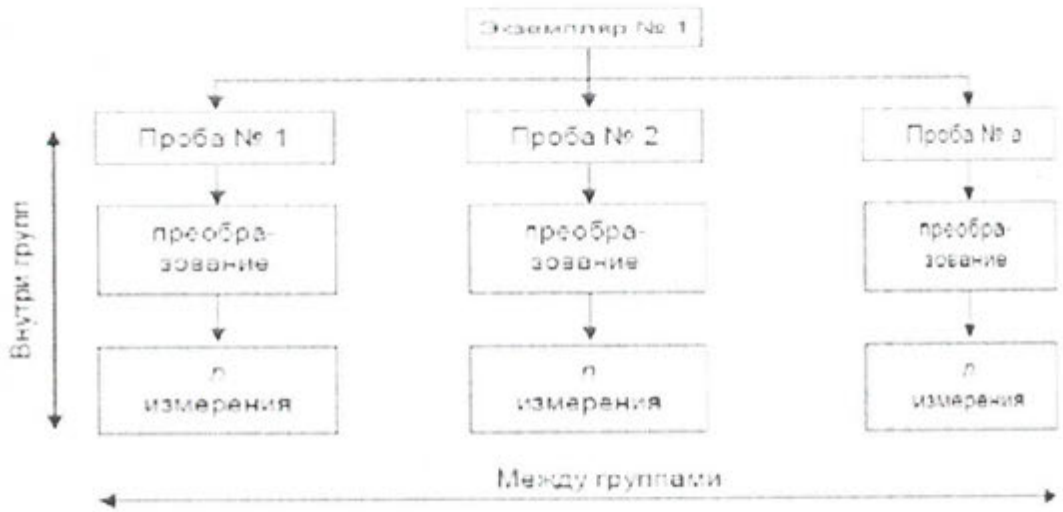
7.10 Внутриэкземплярная однородность

Результат внутриэкземплярной однородности можно получить только тогда, когда из бутылей (единиц), разрабатываемого СО, можно отобрать пробы. Во многих случаях невозможно получить точную оценку дисперсии из-за внутриэкземплярной неоднородности. Повторяемость метода испытания всегда будет входить в оценку внутриэкземплярной однородности. Это делает оценку s_{wb} всегда «надежной», т. е. она больше, чем действительная неопределенность. На рисунке 3 представлена схема исследования внутриэкземплярной однородности.

Отбирают несколько испытательных проб из образца, который, как правило, может быть преобразован только один раз (рисунок 3). Имеются исключения, например, при использовании флуоресценции рентгеновских лучей, возможно провести несколько измерений на одних и тех же испытательных пробах. В таких случаях, может рассматриваться однофакторный метод дисперсионного анализа (ANOVA), так же, как и в случае межэкземплярной однородности (см. приложение А, пункт А.1). Соответствующее стандартное отклонение является стандартным отклонением между группами, где группа представляет собой пробу.

При исследовании внутриэкземплярной однородности для различных испытательных проб определяется минимальное количество отбираемой пробы.

Рисунок 3 – Схема исследования внутриэкземплярной однородности [22]



Так как стандартное отклонение внутриэкземплярной однородности зависит от количества частиц, обладающих определенным свойством, можно определить минимальное количество частиц (или минимальную испытательную порцию), которое является наименьшей отбираемой пробой и для которой стандартное отклонение испытательной пробы, равно стандартному отклонению повторяемости метода измерения. Минимальное количество отбираемой пробы можно определить экспериментально или путем экстраполяции. Экстраполяция внутриэкземплярных стандартных отклонений, полученных при использовании проб

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDART
HAZORAT
AXBOROT
JORIY ETISH BOSHQA

различного размера, может быть использована для определения размера наименьшей пробы, которая не влияет на повторяемость измерения для данного параметра. Из-за того, что стандартное отклонение внутриэкземплярной однородности обычно завышено, минимальная проба будет также, как правило, завышена.

Продемонстрировать для данной отобранной пробы, что стандартное отклонение испытуемой пробы равно стандартному отклонению повторяемости метода измерения, можно сравнением дисперсий по χ^2 - критерию (см. Руководство ISO 33). Отобранная проба, используемая в таком эксперименте, может считаться минимальной представительной пробой.

8 Исследование стабильности

8.1 Виды (не)стабильности

При сертификации (аттестации) СО должны рассматриваться два вида (не)стабильности:

– долговременная стабильность материала (т. е. срок хранения);

– кратковременная стабильность (например, стабильность материала в условиях транспортирования).

Долговременная стабильность материала связана с условиями хранения СО на складе изготовителя. Кратковременная стабильность связана с дополнительными воздействиями во время транспортирования образцов. Если невозможно поддерживать соответствующие условия для хранения стабильности СО во время транспортирования, то необходимо допустить некоторую дополнительную неопределенность значений его параметров.

Для валидации неопределенности, заявленной в сертификате на ССО, точная оценка влияний долговременной и кратковременной стабильности является такой же важной, как и точная оценка неоднородности партии (см. раздел 7). В течение срока годности ССО достоверность неопределенности, заявленной в сертификате, должна быть продемонстрирована таким образом, чтобы подтвердить, что ССО соответствует требованиям в отношении стабильности.

Важно установить, что может произойти с образцом, если условия транспортирования не соблюдаются. Во многих случаях для подтверждения достоверности сертификата может быть достаточной простая проверка ССО перед первым применением, тогда как в других случаях становится очевидным, что ССО стал непригодным. Исследование стабильности проводится не только для оценивания неопределенности измерения, связанной со стабильностью материала, но и для того, чтобы определить правильные условия хранения и транспортирования (см.5.9).

8.2 Планы экспериментов

Существует две основные схемы для исследования стабильности [13], 23]:

– классическое исследование стабильности;

O'ZSTANDART AGENTLIGA STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

O'z DSt 8.04.5:2015

– изохронное исследование стабильности.

При классическом исследовании стабильности индивидуальные образцы, изготовленные в одно и то же время в идентичных условиях, измеряются через некоторое время. В этом случае работа выполняется в условиях (внутрилабораторной) воспроизводимости, что приводит к получению относительно большой неопределенности, так как в нее также включается нестабильность измерительной системы.

Изохронное исследование стабильности было введено для того, чтобы позволить выполнять все измерения при исследовании стабильности в условиях повторяемости [13], например за один период времени с одной калибровкой. Слово «изохронный» подчеркивает, что все измерения выполняются в одно время, что является более предпочтительным, чем исследование стабильности через определенные промежутки времени, как в классическом методе.

Изохронный метод уменьшает разброс точек во времени, улучшая «решение» вопроса по исследованию стабильности. Изохронное исследование стабильности обычно приводит к меньшей неопределенности, чем классическое, в зависимости от различий между повторяемостью и (внутрилабораторной) воспроизводимостью измерений. Предпосылкой для такого метода является то, что могут быть определены условия, при которых не произойдет разрушения материала или оно произойдет в условиях, отличающихся от выбранных условий хранения. Изохронный метод специально разработан для сертификации (аттестации) партии, так как он не может использоваться для сертификации (аттестации) единичного артефакта.

Обе экспериментальные схемы подходят для исследования долговременной и кратковременной стабильности. При исследовании кратковременной стабильности поведение материала и значения его параметров исследуются как минимум в рекомендованных (заданных) условиях упаковки и транспортирования. Чем более ограничены условия транспортирования, тем меньше может проводиться исследование кратковременной стабильности. Рекомендуется использовать такие условия транспортирования, при которых нестабильность материала не превышает полученную при исследовании долговременной стабильности, чтобы не возникла необходимость включать в сертификат какое-либо влияние неопределенности из-за кратковременной стабильности. Для некоторых стандартных образцов (например, клинических, биологических и стандартных образцов для анализа окружающей среды) не всегда могут поддерживаться такие условия транспортирования, которые не оказывают влияния на материал. Когда нет предшествующего опыта относительно подобной совокупности матрица/свойство, исследование кратковременной стабильности может быть выполнено при различных температурах, чтобы получить информацию относительно подходящих условий хранения и необходимости соблюдать осторожность во время транспортирования. Такое исследование обычно проводится в течение двух месяцев, но может быть продлено до 6 – 12 месяцев, чтобы получить дополнительную информацию о долговременной стабильности. Диапазон температур при продолжении исследования может быть уменьшен, так как исследование после двух месяцев касается только условий хранения.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT N. MUDOFIOLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Любое транспортирование ССО должно быть организовано таким образом, чтобы время, необходимое для транспортирования, было по возможности наиболее коротким. Опыт показал, что две недели являются реальным сроком, но могут быть исключения. Кратковременная стабильность должна включать диапазон температур, воздействию которых может подвергаться материал при транспортировании (например, от минус 50 °С до плюс 70 °С) за период времени, необходимый для транспортировки ССО. Если такой период ограничен, например, тремя неделями, исследование кратковременной стабильности достаточно проводить в течение 3 – 4 недель.

8.3 Оценивание результатов

8.3.1 Анализ тренда

На первой стадии оценивания данных при исследовании стабильности необходимо проверить, наблюдается ли какой-либо тренд данных. Для небольшой нестабильности, когда неизвестен лежащий в основе кинетический механизм, подходящей моделью является линейная аппроксимация. В тех случаях, когда причиной нестабильности является точно установленный механизм, такая модель более предпочтительна, чем (эмпирическая) линейная модель. Для нелинейных моделей математическая обработка будет более сложной, но оценивание проводится таким же путем с использованием F-критерия для проверки тренда на значимость.

В отсутствие точно установленного кинетического механизма основная модель для исследования стабильности может быть выражена следующим образом [24]:

$$Y = \beta_o + \beta_1 X_i + \varepsilon_i \qquad (7)$$

где: β_o и β_1 – коэффициенты регрессии, а ε обозначает составляющую случайной погрешности.

Пример – СО, содержащий радиоактивный изотоп, является примером характеристики с точно установленным кинетическим механизмом (в данном случае – радиоактивным распадом).

Составляющая случайной погрешности ε может состоять только из случайной погрешности, но может также содержать один или более систематических показателей. При исследовании стабильности X – обозначает время, а Y – значение параметра разрабатываемого ССО. Для стабильного СО ожидается, что β_1 будет равно нулю. При составлении выражений для оценки параметров β_o и β_1, так же как и для вычисления дисперсий различного рода, следуют таким же путем, как при составлении выражений для анализа дисперсии, что приведено в [20].

Имея набор n – наблюдений по двум параметрам (Y относительно X) для каждого Y_i, можно вывести следующее выражение:

$$Y_i = \beta_o + \beta_1 X_i + \varepsilon \qquad (8)$$

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Для каждого значения X_i может быть получено более одного значения Y_i благодаря повторным измерениям, например при измерении более одного экземпляра в каждый момент времени. Это необходимо учесть при составлении модели исследования стабильности. Для анализа тренда может быть использован средний результат измерений всех экземпляров в момент времени X_i. На основе этих данных и [20] такие расширения могут вводиться непосредственно.

Параметры регрессии могут быть рассчитаны исходя из следующих выражений.

Для оценки углового коэффициента может быть использовано уравнение:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2} \qquad (9)$$

Оценка точки пересечения линейного графика с осью ординат может быть выполнена по уравнению:

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \qquad (10)$$

Анализируя погрешности, можно рассчитать выражения для стандартных отклонений b_1 и b_0.

Оцененное стандартное отклонение b_1 вычисляется следующим образом:

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2}} \qquad (11)$$

где:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2} \qquad (12)$$

Оцененная дисперсия b_0 задается выражением:

$$V(b_0) = \mathrm{V}\left(\bar{Y} - b_1\bar{X}\right) = s^2\left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2}\right] = \frac{s^2\sum_{i=1}^{n}X_i^2}{n\sum_{i=1}^{n}(X_i - \bar{X})^2} \qquad (13)$$

где: b_1 и Y являются некоррелированными величинами [24].

Основываясь на стандартном отклонении b_1, можно принять решение об адекватности модели линейной регрессии. Используя уравнение (11) и подходящий t-критерий (соответствующее число степеней свободы равно $n - 2$), можно проверить b_1 на значимость. Несмотря на то, что метод является простым, он требует расчета $s(b_1)$-параметра, который не всегда подсчитывается с помощью программного обеспечения. Большинство компьютерных программ рассчитывают таблицы F-критерия, который может быть, также использован для оценивания значимости регрессии (см. таблицу 1).

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLA... DAVLAT
NAZORAT ... ISHVA
AXBOROT ... NI
JORIY ETISH BOSHQA

Таблица 1 –Таблица дисперсионного анализа для линейной регрессии

Источник дисперсии	Степени свободы	Сумма квадратов (SS)	Средний квадрат (MS)	F
Вследствие регрессии	1	$\sum_{i=1}^{n}\left(\hat{Y}_i - \bar{Y}\right)^2$	MS_{reg}	$F = \frac{MS_{reg}}{s^2}$
Относительно регрессии (остаточный)	n - 2	$\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - \hat{Y}_i\right)^2$	$s^2 = \frac{SS}{n-2}$	
Общий, корректированный на среднее $\bar{Y}$	n -1	$\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - \bar{Y}\right)^2$		

Средний квадрат регрессии обозначается как $SS\,(b_1|b_0)$, и называется «сумма квадратов для b_1 после введения поправки на b_0». Средний квадрат ошибки (s^2) является оценкой для характеристики, обозначенной $\sigma^2_{Y.X}$ и называется дисперсией ошибки.

Отношение MS_{reg}: s^2 может быть проверено с использованием таблиц F-критетерия. В таблице 1 приведена необходимая информация о степенях свободы. Преимущество использования F-таблицы взамен метода использующего t-критерий, двойное:

– таблица F-критерия воспроизводится большинством систем программного обеспечения по умолчанию;

– таблица F-критерия может быть легко расширена для других моделей регрессии, что делает ее более широко используемой.

Надо отметить, что независимо от того, испытания какого рода проводятся, результат будет обоснованным только тогда, когда стандартное отклонение повторяемости измерения в сочетании с межэкземплярной однородностью достаточно мало. Если стандартное отклонение повторяемости сопоставимо с тем, которое получено при исследовании однородности и определении характерис-тик материала (например, определении значения параметра), это требование выполняется в отношении повторяемости измерения. Влияние межэкземплярной неоднородности может быть уменьшено при измерении нескольких экземпляров в каждый момент времени. Такой подход может быть необходим, когда s_{bb} равно повторяемости измерения или больше ее. Если наблюдается тренд, это обычно означает, что материал не может быть сертифицирован (аттестован). Критерий для такого решения должен быть основан на (ожидаемой) неопределенности, связанной с (требуемым) значением параметра СО, сроком хранения и трендом сверх этого периода времени. Если тренд значительно превышает период (требуемого) срока хранения по отношению к неопределенности, связанной со значением параметра СО, то материал также не может быть сертифицирован (аттестован) из-за потери стабильности. В этом случае необходимо уменьшить срок его хранения.

8.3.2 Оценивание неопределенности при отсутствии тренда

Исследование стабильности включает следующие составляющие неопреде-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

ленности:

– повторяемость измерения;

– нестабильность материала;

– нестабильность системы измерения (в классическом проекте);

– фактор воспроизводимости (например, оператор, оборудование), включая калибровку (в классическом проекте);

– межэкземплярная однородность (при сертификации (аттестации) партии).

Из этого следует, что изохронный проект предпочтительнее, чем классический, так как он уменьшает количество составляющих при рассмотрении. При типичном изохронном исследовании стабильности остается только три составляющих неопределенности, которые могут быть исследованы с применением гнездового двухфакторного дисперсионного анализа [20], [23].

Неопределенность одного измерения в таком эксперименте может быть выражена уравнением:

$$u^2(y_{ijk}) = s^2_{\text{stab}} + s^2_{\text{bb}} + s^2_{\text{r}} \qquad (14)$$

где: s_{stab} – стандартное отклонение, вызванное нестабильностью,

s_{bb} – межэкземплярное стандартное отклонение,

s_{r} – стандартное отклонение повторяемости.

Индекс i обозначает момент времени, j – экземпляры, k – количество повторных измерений.

Как и в случае исследования однородности, качество оценки s_{stab} зависит от s_{bb} (и s_r). Таким образом, межэкземплярная однородность оказывает влияние на качество оценки нестабильности. Это неизбежно, так как это свойство дисперсионного анализа. Обработка результатов может быть выполнена двухфакторным ANOVA (см. приложение А, пункт А.2). Оценить s_{bb} можно при исследовании стабильности [23]. Если исследование стабильности проводится при различных температурах, наилучшей будет оценка s_{bb}, полученная при стандартной температуре, так как принимается, что материал стабилен при этой температуре. При определенной температуре, когда материал явно нестабилен, изменения в материале могут воздействовать на полученную оценку s_{bb}.

Допускается, что однородность и стабильность материала независимы, но могут быть исключения. Если имеется значительная межэкземплярная неоднородность, стабильность материала может отличаться от экземпляра к экземпляру, так как стабильность зависит и от состава материала. Присутствие некоторого дестабилизирующего компонента в достаточно неоднородной партии может быть причиной для такой корреляции.

Уравнение для оценки неопределенности повторного измерения при выполнении классического проекта имеет следующий вид:

$$u^2(y_{ijk}) = s^2_{\text{stab}} + s^2_{\text{lor}} + s^2_{\text{bb}} + s^2_{r}, \qquad (15)$$

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT VA MUVOFIQLASHTIRISHNI
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

в которое добавлен один член – дисперсия, из-за потери повторяемости [1] - s^2_{lor}. Этот член уравнения представляет стабильность измерительной системы.

Измерения при классическом исследовании стабильности проводят в условиях (внутрилабораторной) воспроизводимости, это приводят к усложнению настолько, что стабильность измерительной системы невозможно отделить от стабильности разрабатываемого СО. Неопределенность из-за нестабильности при выполнении классического проекта всегда будет больше, чем при выполнении изохронного проекта.

Другим вариантом оценивания неопределенности из-за нестабильности является оценивание с использованием неопределенности, связанной с линией регрессии, наклон которой равен нулю [16]. Такой метод дает надежную оценку возможной деградации материала.

Различные составляющие (s_{stab}, s_{bb}, s_r) могут быть определены из соответствующих средних квадратов (M). В приложении А (пункт А.2) обсуждается двухфакторный ANOVA. Для получения подробностей по использованию гнездовых планов экспериментов ANOVA см. например [20] и [21].

8.4 Мониторинг стабильности

8.4.1 Проведение эксперимента

Мониторинг стабильности необходимо проводить в течение срока годности ССО.

Фундаментальная проблема при исследованиях стабильности заключается в том, что теоретически принимают во внимание только те результаты, которые были получены за период исследования, не учитывая текущее состояние материала, или изменение его свойств с течением времени. Деградация или другие проявления нестабильности протекают очень медленно и постепенно, но, как правило, в конце срока годности ССО происходит резкое изменение в свойствах.
Так как такие механизмы не поддаются прогнозированию, необходимо наблюдать за стабильностью.

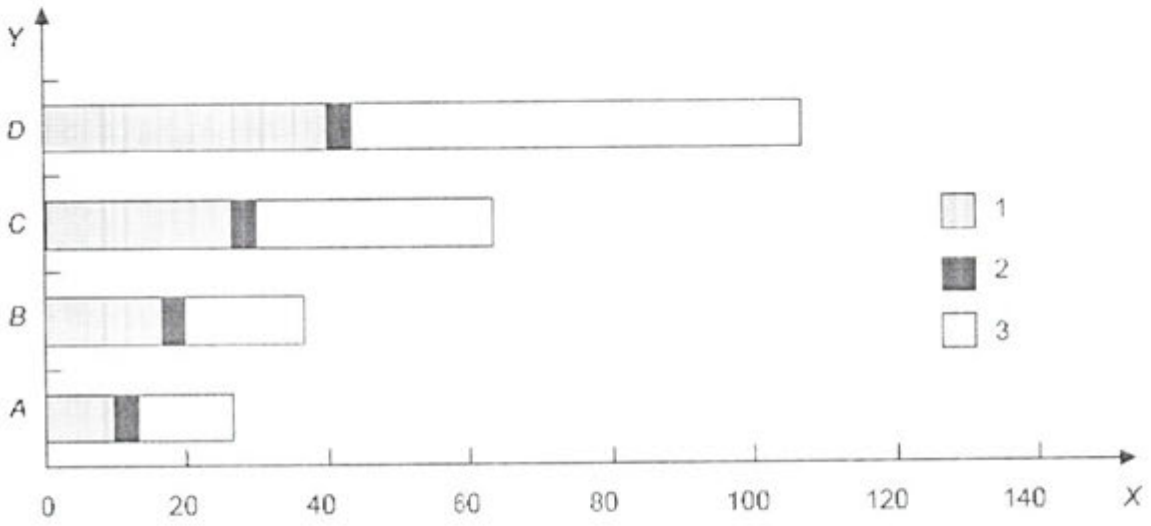
Обычно мониторинг стабильности проводят с использованием классической схемы. Это обусловлено тем, что при использовании изохронной схемы данные получают только в конце исследования стабильности, тогда как для мониторинга необходимо, чтобы информация была доступна втечение всего срока годности ССО.

Мониторинг стабильности, в отличие от двух других видов исследования стабильности, не оказывает дальнейшего влияния на неопределенность, связанную со значением параметра ССО, поскольку касается только подтверждения неопределенности, заявленной в сертификате. Он должен быть выполнен тщательно, чтобы за время наблюдения неопределенность ССО не слишком увеличивалась, но для расчета результатов нет необходимости использовать суммарную стандартную неопределенность, связанную со значением параметра ССО.

[1] Потеря повторяемости означает, что при проведении измерений через определенные промежутки времени в дополнение к повторяемости измерения возникает воспроизводимость.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Альтернативой применению классической схемы мониторинга при выполнении модели полупродолжительного исследования стабильности является применение изохронной экспериментальной схемы. Пример мониторинга стабильности такого рода приведен на рисунке 4.



X – время, месяцы;
Y – исследование;
1 – выдержка;
2 – измерение;
3 – срок хранения

Рисунок 4 – Полупродолжительный анализ стабильности [23]

На стадии выдержки образцы должны храниться при соответствующей температуре. По окончании этой стадии все образцы необходимо измерить (в идеальном случае) в условиях повторяемости. Если измерения занимают более одного дня, то работа в жестких условиях повторяемости невозможна. Срок хранения определяется на основании полученных данных (см. 8.5). При дальнейшем исследовании, перед окончанием срока хранения, должны быть проведены измерения. При использовании такого проекта потребность в объединении результатов различных исследований стабильности невелика, так как эти оценки будут только немного улучшены.

Применение изохронных измерений является причиной того, что такой анализ стабильности не может быть длительным. Так как измерения выполняются за один прием после периода проверки стабильности, необходимо сделать «разрыв» в анализе стабильности. После такого «разрыва» неопределенность, связанная со значением параметра ССО, может быть также пересмотрена. Новые данные о стабильности могут быть использованы как восстановленная оценка неопределенности из-за нестабильности. «Разрыв» происходит из-за того, что каждое изохронное исследование стабильности проводится с использованием одной калибровки. Такая калибровка является необходимой для каждого нового

O'ZSTANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZURAT N. MUROFIQLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

исследования, тогда как в классическом проекте в каждой точке измерения требуется новая калибровка, что приводит к увеличению «потери повторяемости».

8.4.2 Оценивание неопределенности

Оценивание неопределенности при мониторинге стабильности и исследовании долговременной и кратковременной стабильности существенно отличается. Надо отметить, что мониторинг стабильности не затрагивает установление неопределенности СО, заявленной в сертификате u_{CRM}. Неопределенность, связанная с измерением ($u_{meas.}$), значительно меньше, чем u_{CRM}, но это не всегда практически осуществимо. Кроме того, измерения должны выполняться таким образом, чтобы для подтверждения их достоверности не применялись ССО. ССО не может использоваться для проверки двухфактов в одно и то же время за один эксперимент. Достоверность ССО может быть подтверждена только в том случае, если измерение надежно.

Если выполняется условие:

$$\left|x_{CRM} - x_{meas}\right| \le k\sqrt{u^2{}_{CRM} + u^2{}_{meas}} \qquad (16)$$

где: χ_{CRM} – обозначает значение свойства СО,

χ_{meas} – наблюдаемое значение во время измерения,

k – соответствующий коэффициент охвата на доверительном уровне 95 %, материал считается достаточно стабильным при условии, что метод измерения не имеет смещения.

Если эти экспериментальные условия полностью выполняются, то значение параметра и его расширенная неопределенность подтверждаются. В этих условиях нет необходимости увеличивать u_{CRM}, так как неопределенность измерения должна быть рассчитана отдельно. Это справедливо как для мониторинга, так и для обычного применения ССО. При использовании подобного подхода для проверки результатов измерений и для подтверждения достоверности измерения при выполнении мониторинга неопределенность u_{meas} должна быть по возможности мала и не выходить за пределы неопределенности u_{meas}, полученной при типичном применении ССО.

Если мониторинг или длительный изохронный анализ стабильности показывает, что значение параметра не подтверждается в пределах его неопределенности, существуют два законных варианта (см. 6.7):

– изъятие сертифицированного (аттестованного) СО;

– проведение повторной сертификации (аттестации).

8.5 Определение срока хранения относительно долговременной стабильности

Срок хранения может быть связан со стандартной неопределенностью долговременной стабильности следующим образом. Основой является отсутствие значительного тренда в данных по стабильности:

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

$$Y(b_0, b', X) = Y_0(1 + b'X), \qquad (17)$$

где принимается, что значение параметра Y уменьшается линейно относительно начального значения Y_0 с постоянной относительной степенью деградации b' как функции времени X. Неопределенность, связанная со значением параметра ССО, можно оценить распространением неопределенностей $u(Y_0)$, $u_{(X)}$ и $u(b')$ зависимой переменной Y к независимым переменным Y_0, X и b'

$$u^2(Y) = \left(\frac{\partial Y}{\partial Y_0}\right)^2 \cdot u^2(Y_0) + \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)^2 \cdot u^2(X) + \left(\frac{\partial Y}{\partial b'}\right)^2 \cdot u^2(b') \qquad (18)$$

Как показано в [25], последний член уравнения может быть принят как основание для отнесения стандартной неопределенности долговременной стабильности к сроку годности. Частная производная равна времени X, которое прошло с момента сертификации (аттестации). Используя приближение первого порядка ко времени X, получаем:

$$u_{lts} = Y_0 X_{ub} \qquad (19)$$

Это уравнение используется для расчета неопределенности из-за долговременной нестабильности образцов при отсутствии значительной деградации за данный срок годности X.

9 Определение значений параметров

9.1 Основные положения

Существует несколько технически обоснованных способов приписывания значений параметрам. Они включают измерения одним или несколькими методами с привлечением одной или нескольких лабораторий. В зависимости от типа СО, требований к его применению, квалификации привлекаемых лабораторий, качества метода или методов и способности оценить неопределенность, связанную реально с характеристиками, выбирается наиболее подходящий метод.

В настоящем разделе и в разделе 10 рассматриваются случаи определения значений одиночных параметров. В некоторых областях параметры, интересующего ССО, могут быть представлены в различных формах, например, в виде спектра. Требования разделов 9 и 10 также применимы в таких случаях, но математическая зависимость будет более сложной, чем для значений одиночных параметров. Для применения положений, приведенных в настоящем разделе, требуются знания методов статистического моделирования.

Межэкземплярная однородность, долговременная стабильность и, если приемлемо, кратковременная стабильность также применимы в тех случаях, когда рассматриваются такие параметры, как спектр или кривизна.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT VA SINOVDAN O'TKAZISHNI
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BO'YICHA FORMASI

9.2 Установление демонстрируемой прослеживаемости

СО в роли измерительного эталона должен иметь значения параметров, которые прослеживаемы к соответствующим единицам и/или эталонным материалам. Соответствующий выбор должен быть сделан в соответствии с назначением СО. Существует несколько способов для достижения этого:

– значения параметров по возможности должны прослеживаться к единицам SI и быть выражены в соответствующих единицах;

– СО, которые (точно) реализуют единицу, определенную стандартным методом, должны быть прослеживаемы к результату, полученному при строгом выполнении стандартного метода и/или стандартной операционной процедуры, разработанной на основе этого метода;

– СО могут прослеживаться к другим измерительным эталонам или артефактам, включающим ССО или СО.

Существуют также условные шкалы, которые частично поддерживаются с помощью СО, включая, например, шкалу *pH* и шкалу октанового числа бензина. Реализация единицы *pH* осуществляется через согласованную международную первичную ячейку Харнеда [26]. Иногда условные шкалы поддерживаются на основе точно установленного способа приготовления СО. По возможности такой способ должен строго выполняться. Для большинства матричных СО установить прослеживаемость сложнее. Несмотря на то, что процедура определения значения параметра может прослеживаться к соответствующим единицам, например через калибровку используемого измерительного оборудования, такие стадии, как преобразование образца из одного физического (химического) состояния в другое, не могут быть прослеживаемы. Стадии преобразования можно сравнить только с использованием принятых стандартных материалов (если они имеются) или между собой. Для некоторых преобразований определены стандартные методы, которые могут использоваться в программах сертификации (аттестации) для оценки неопределенности, связанной с преобразованием. Иногда возможно провести сравнение только между различными лабораториями, использующими одинаковый метод. В этом случае сертификация проводится на основе согласования независимых результатов измерений (см. раздел 10).

Во многих измерительных системах, подходящих для использования в программах сертификации (аттестации), прослеживаемость результатов измерений обеспечивается путем калибровки с использованием соответствующих измерительных эталонов. Эти измерительные эталоны могут включать другие ССО или СО, но надо отметить, что использование ССО предпочтительнее, поскольку прослеживаемость их явно установлена. Адекватность мер обеспечения правильной калибровки обоудования и прослеживаемости результатов может быть проверена, например, с помощью специально разработанных и приготовленных контрольных образцов (таких, как образцы, используемые для калибровки). Для оценивания процедуры калибровки применяются образцы без указания значения параметра (и его неопределенности). ССО могут также использоваться для демонстрации правильности результатов в ходе проведения измерений.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVL
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRIS
AXBOROT TEXNOLOGIYALARIN
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Преобразование образца из одного физического (химического, биологического) состояния в другое часто является важной частью метода измерения. В некоторых случаях невозможно проверить такие этапы в цепи измерений. На рисунке 5 объединены некоторые типичные этапы установления и/или проверки прослеживаемости результатов измерения [27], [28].

Матричные ССО, СО и материалы контроля качества (QC) могут быть использованы для демонстрации достоверности результата измерения в том случае, когда измерение ССО или СО проводится параллельно с измерением характеристик неизвестного образца. Применение таких материалов может подтвердить прослеживаемость результатов, но не может рассматриваться как прямая демонстрация прослеживаемости. Они демонстрируют определенный расширенный контроль измерений (см. Руководство ISO 33), который является предварительным условием достижения прослеживаемости результатов, используемых для сертификации (аттестации) разрабатываемого СО.

Калибровка должна быть выполнена с опорой на измерительные эталоны, прослеживаемые чистые матричные материалы, экстракты и т. д., которые могут применяться для того, чтобы показать, что с помощью метода измерения можно получить результат, незначительно отличающийся от нулевого значения; при отсутствии интересующего параметра (это случается при измерении состава), или чтобы установить поправку или поправочный коэффициент (плюс неопределённость) к соответствующим принятым стандартным материалам. Для этой цели могут быть использованы ССО. Калибровка должна соответствовать точности измерений и не добавлять дополнительной неопределенности. Выбранными принятыми стандартными материалами могут быть единицы SI (например, для измерения состава и многих физических величин) или условная шкала (например, для характеристик, зависящих от метода).

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATI VA MUVOFIQLASHTIRISH
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

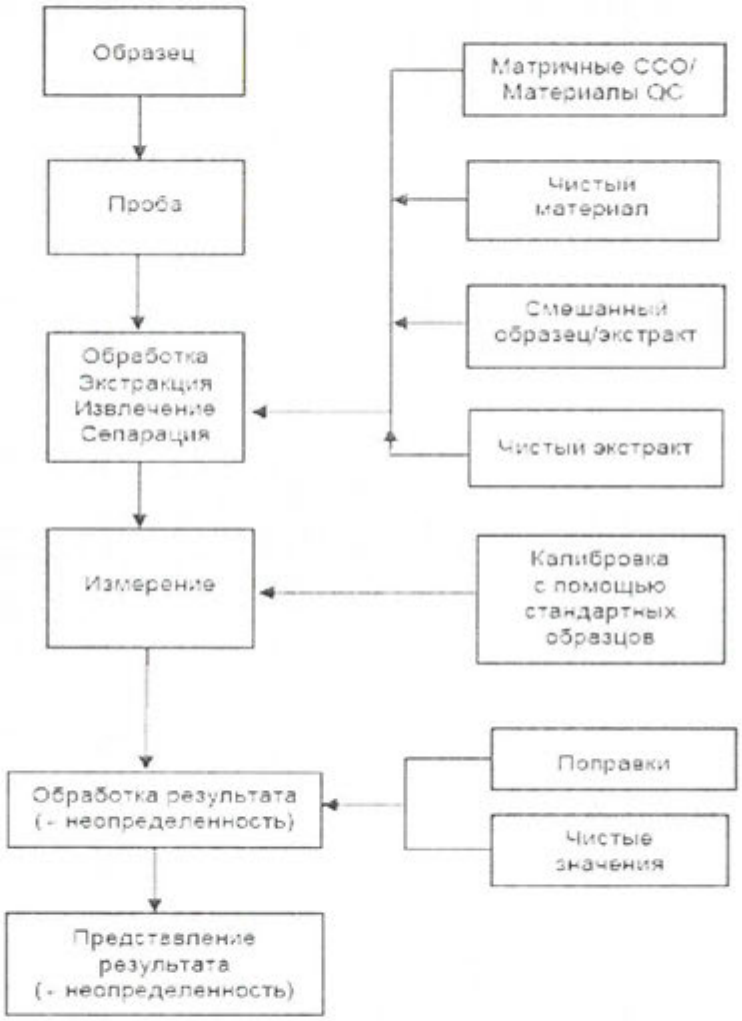


Рисунок 5 – Часть измерительной цепи

Материалы, чистые вещества с добавками и т. д. могут использоваться для валидации элементов измерительной цепи или в процессе приписывания значений материалам. Уровень, к которому таким путем устанавливается или демонстрируется прослеживаемость, зависит от того, как приготовлены образцы с добавками и как приписаны их значения. Для установления и/или демонстрации прослеживаемости результатов измерения надо контролировать:

– взвешивание пробы;

– чистоту реагентов, растворов, «чистых материалов»;

– данные калибровки основного лабораторного оборудования и стеклянной посуды;

– помехи в измерительных сигналах;

– соответствующие и достоверные статистические/математические методы расчета (например, графики калибровки, интерполяцию);

– загрязнения, потери, ошибки в процессе измерения.

Все эти аспекты могут быть взяты под контроль при проведении валидации метода. Любой метод, используемый в программе сертификации (аттестации),

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

должен быть оценен надлежащим образом, и необходимо показать, что любой результат, полученный с использованием этого метода измерений, отвечает нормированным параметрам, установленным во время валидации метода. Частью валидации метода может быть лабораторное сличение. Для общепринятых методов (например, когда параметры зависят от метода) проведение межлабораторной валидации является обязательным, для других методов – рекомендуемым.

9.3 Практические методы

Там, где это технически осуществимо, процедура определения характеристик разрабатываемых ССО основана на точности, поэтому сертифицированное (аттестованное) значение ССО представляет наилучшую существующую оценку «правильного» значения. В некоторых случаях измерение не может подразумевать «правильное» значение, так как приписанное значение параметра адаптируется для использования в определенном методе. При этом, сертификация (аттестация) СО требует не проведения измерений, а установления приписанного значения и соответствующего измерительного метода, в котором ССО используется для калибровки.

Предполагается, что сертифицированное (аттестованное) значение отклоняется от «правильного» значения в пределах установленной неопределенности измерения. Установленная неопределенность значения параметра должна учитывать все систематические и случайные влияния, присущие измерительному процессу, а также любые изменения, происходящие в материале образцов (однородность) и во времени (стабильность).

Четыре основных метода определения характеристик установлены в [10]. Они выполняются во многих различных вариантах изготовителями и организациями, сертифицирующими СО, следующим образом:

a) измерение одним (первичным) методом в одной лаборатории;

b) измерение двумя или более независимыми стандартными методами в одной лаборатории;

c) измерение несколькими лабораториями, использующими один или несколько методов демонстрируемой точности;

d) индивидуально-методический подход, дающий только значения параметров, оцененные определенным методом, используемым несколькими лабораториями.

При выборе метода сертификации (аттестации) требуется определить составляющие неопределенности, которые вносят вклад в неопределенность, связанную со значением параметра. Более того, необходимо, чтобы приписанное значение и его неопределенность можно было продемонстрировать. Сертификация (аттестация) по методу a) часто ограничена, если для калибровки применяется артефакт. Для СО, сертифицируемых (аттестуемых) по химическому составу, в 9.5.2 приводится типичный пример подверждения пригодности метода a). Для большинства матричных ССО метод a) связан с риском ошибочных матричных эффектов и/или влияний. Для таких ССО рекомендуется получить, по крайней мере, два независимых результата на основе независимых (первичных) методов,

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORATI BO'YICHA BOSH
XIZMAT TEXNOLOGIYALARI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

выполняемых различными группами, для того, чтобы свести к минимуму такой риск. Выбор наилучшего способа для определения характеристик СО зависит как от имеющихся методов, так и от матрицы СО.

9.4 План измерений

9.4.1 Измерения одним или несколькими (стандартными) методами в одной лаборатории

Главная группа методов измерений, которая может быть использована, в частности, для подходов a) и b), формируется из первичных измерений. В области химических измерений определение такого метода дает Консультативный комитет по количеству вещества Международного бюро мер и весов (CCQM) [29].

Основной (первичный) метод измерений – это метод, имеющий наилучшие метрологические характеристики, операции которого можно полностью описать, пояснить и суммарную неопределенность выразить в единицах SI.

Прямой первичный метод служит для получения неизвестного значения величины без сравнения с эталоном той же величины.

Относительный первичный метод позволяет получить соотношение неизвестного значения величины и значения, воспроизводимого эталоном той же величины; его операции должны быть полностью описаны с помощью уравнений.

Из этого определения следует, что один их подходов приписывания значения СО – это использование первичного метода измерения [30]. Первичный метод измерения можно использовать не всегда, так как он применим для измерения не всех величин. Для многих СО измерение интересующей величины является настолько сложным, что не может быть описано в пределах, необходимых для установления суммарной неопределенности в единицах SI.

CCQM идентифицировал несколько методов, для которых возможно наличие первичного метода измерений [31]:

– массовая спектрометрия с изотопным разбавлением (IDMS);
– кулонометрия;
– гравиметрия;
– титриметрия;
– определение понижения температуры замерзания.

Примечание – Предполагается расширение этого перечня.

Гравиметрический метод используется как способ приготовления газовых смесей [32] и растворов. Понижение температуры замерзания может использоваться как прямой метод определения чистоты материала (в виде фракционного состава вещества) [33]. IDMS широко используется для приписывания значений материалам и для точных измерений в других целях.

9.4.2 Способ привлечения нескольких лабораторий

9.4.2.1 Концепция

Концепция определения значения параметра СО, основанная на согласовании методов и/или лабораторий, базируется на двух допущениях:

а) существует совокупность методов/лабораторий, которые в равной сте-

O'ZSTANDART AGENTLIGA STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

пени могут быть использованы для определения характеристик СО и получения результатов с приемлемой точностью;

b) (косвенно) различия между индивидуальными результатами как внутри, так и между методами/лабораториями являются статистически независимыми от причины (вариации в составе персонала, замена оборудования и т. д.).

Каждое среднее значение метода/лаборатории рассматривается как несмещенная оценка параметра материала. Обычно принимается, что среднее значение от средних значений метода/лаборатории должно быть наилучшей оценкой данного параметра. Каждый из результатов, полученных при совместном исследовании, должен удовлетворять требованиям в отношении прослеживаемости, как установлено в 9.2. При неравномерном распределении результатов измерений, которое может возникнуть при анализе микроэлементов, для оценки значения параметра приемлемо использование робастных статистик, таких как медиана или цензурированное среднее.

На практике размер (генеральной) совокупности метода/лаборатории, которая имеется в такой программе, ограничен. Поэтому в большинстве случаев случайно разработанная модель не может быть полностью выполнена. Кроме того, надо отметить, что допущение о том, что все результаты различных методов/лабораторий принадлежат одной совокупности, должно тщательно прорабатываться. Даже на «современном уровне» исполнения могут существовать различия в параметрах при выполнении методов, также как и различия в неопределенносрезультатов лабораторий, которые могут сделать необоснованным допущение единой совокупности. Более того, для оцениваемого метода необходимо допустить, что все результаты включеных методов и/или лабораторий прослеживаемы (см. 9.2) к соответствующим принятым стандартным материалам. Такие материалы обычно тщательно выбираются во время планирования совместного исследования, чтобы получить значение параметра.

Привлечение нескольких лабораторий необходимо при совместном исследовании для того, чтобы рандомизировать погрешности, связанные с определенными этапами в цепи операций, необходимых для получения значения. Такие этапы обычно включают преобразование испытуемых образцов (например, экстракцию, деструкцию пробы), дальнейшую обработку преобразованной пробы (например, очистку), а иногда и влияние различных методов измерений. В случаях, когда невозможно выполнить оценивание неопределенности результата, полученного на основе одного метода (и внутри одной лаборатории), метод, описанный в этом разделе, является более предпочтительным в сравнении с методами, приведенными в разделе 10.

Основной порядок действий при определении характеристик ССО методами совместного исследования представлен схематично на рисунке 6. Каждый этап может быть обработан индивидуально и имеет критерий, которому он должен удовлетворять при переходе к следующему этапу.

9.4.2.2 Организация и программа

Организация совместного исследования возлагается на орган, ответственный за сертификацию (аттестацию). Он должен обеспечить необходимое руководство всеми участниками, чтобы гарантировать беспрепятственное выполне-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT N. MUVOFIQLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

ние работы. Для успешного выполнения совместного исследования необходимо определить цель, эффективно спланировать и организовать работу, предоставив краткую, четкую программу, которую участвующие лаборатории и/или операторы могут легко выполнить. Участие в качестве оператора или в качестве лаборатории в такой программе предполагает взаимное соглашение при выполнении программы. Программа определяет время, количество экземпляров, количество повторных измерений каждого экземпляра, методы измерений, размер испытуемой пробы, где это возможно, и т. д.

При разработке программы необходимо дать рекомендации с использованием положений, приведенных в 9.2 и 9.3, таким образом, чтобы все при влекаемые участники были осведомлены относительно качества и прослеживаемости результатов измерений. Программа должна также предусмотреть способы проверки допущений, принятых в отношении полученных данных.

Организатор должен составить график по срокам выполнения (например, указать дату передачи образцов, способ отправки) и дать четкие инструкции отправителям и получателям в отношении хранения и обработки. Организатор должен также указать срок представления результатов измерений. Этот график должен быть согласован между организатором и привлеченными операторами/лабораториями.

9.4.2.3 Технические требования

9.4.2.3.1 Требуемое количество результатов

Количество существующих методов измерений для определения отдельной характеристики ограничено. Если результаты, полученные различными методами, находятся в рамках соответствующих им неопределенностей, среднее значение может быть определено на основе согласования методов.

Когда оценивание неопределенности измерений СО должно быть проведено с применением рандомизации наибольшего числа факторов во время проведения измерений, наиболее предпочтительным будет многолабораторный подход. Такими «лабораториями» могут быть различные подразделения внутри одного института. Минимальное количество лабораторий, участвующих в проведении измерений по определению характеристик СО, изменяется, в зависимости от сложности необходимых методов измерений. При выполнении более сложного метода межлабораторный разброс результатов будет больше, следовательно, появляется необходимость в увеличении количества участвующих лабораторий для достижения значения параметра, имеющего удовлетворительную неопределенность.

Чем более сложный метод применяется, тем меньше лабораторий/групп имеют возможность его выполнить. В исключительных случаях перед выполнением межлабораторной программы сертифицирующая (аттестующая) организация должна предварительно в целом определить нормируемые параметры разрабатываемых СО.

Если для определения интересующих параметров существуют точные методы измерений, количество лабораторий/групп, привлекаемых к определению параметров, может быть снижено до двух или трех. Типичным примером такого случая является использование первичных методов измерения матричных СО.

O'zSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARI
MARKAZI

Если статистический или метрологический контроль мал, но адекватен для принятия (в принципе) каждого технически достоверного результата, минимальное количество участвующих лабораторий колеблется от шести до восьми. Если существует незначительная вероятность получить статистически и технически недостоверные результаты (например, ограничен статистический контроль), мини-

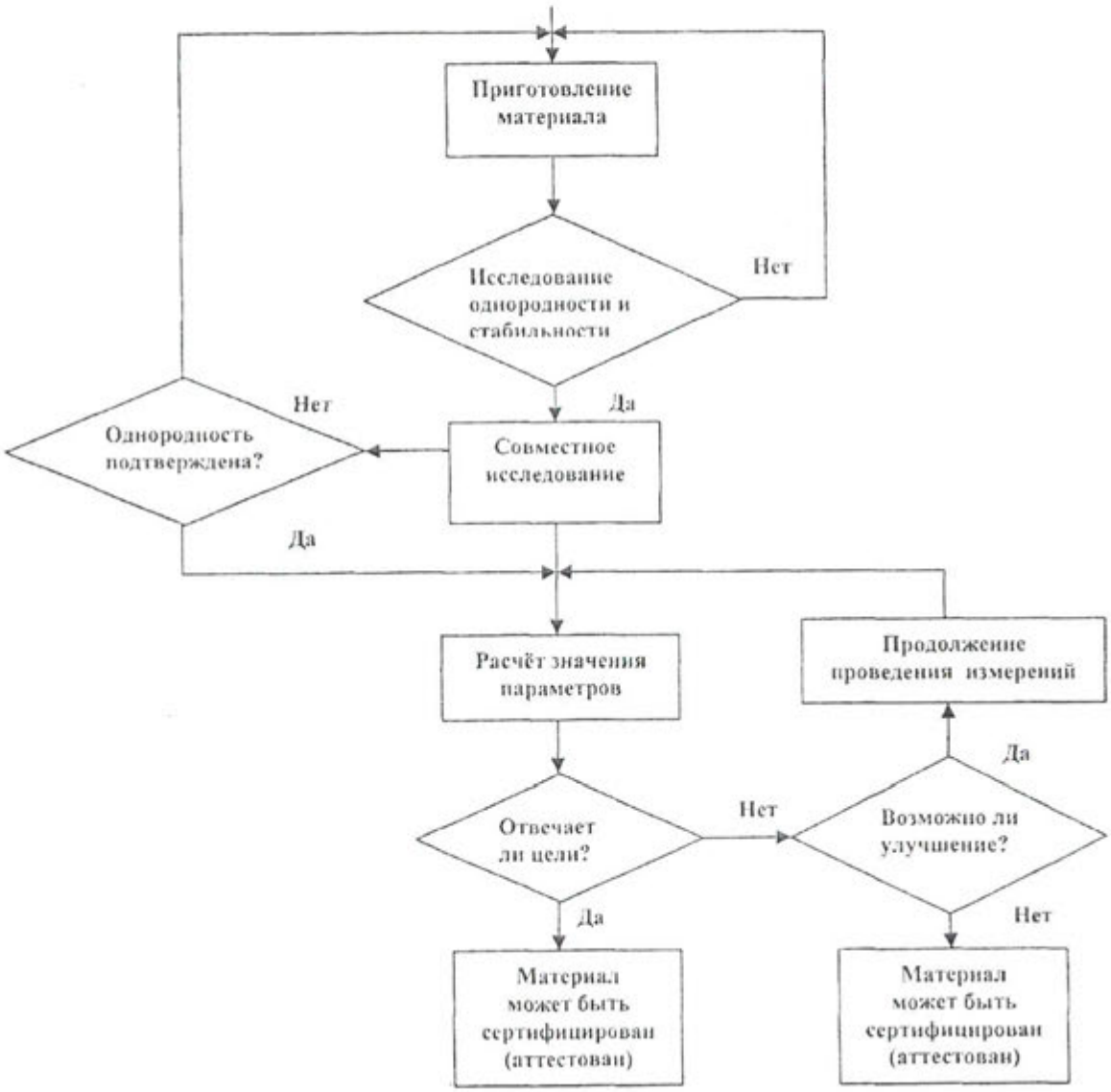


Рисунок 6 – Схема совместного исследования

мальное количество лабораторий колеблется от 10 до 15. Такое количество позволяет тщательно исследовать данные с помощью методов обработки выбросов и получить неопределенности значений параметров соответствующего уровня.

Необходимо также принять во внимание такую переменную величину, как количество существующих методов и равноценное представление этих методов при совместном исследовании. Если не существует первичных методов, должно использоваться около трех методов (если они имеются) шестью компетентными лабораториями/группами.

9.4.2.3.2 Количество экземпляров и повторных определений

Достаточно двух экземпляров СО и около шести повторных измерений,

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT N
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQAR

выполняемых, по крайней мере, в течение двух дней. Предпочтительно, чтобы перед каждым повторным измерением проводилась калибровка. Если результаты совместного исследования используют для окончательного подтверждения однородности СО, необходимо определить значения характеристик как минимум для трех или четырех экземпляров СО каждой участвующей лабораторией, чтобы иметь достаточное число степеней свободы для оценивания межэкземплярного стандартного отклонения.

9.4.2.3.3 Методы измерений

Организатор совместного исследования может установить применение одного метода для всех участвующих лабораторий, если такой хорошо проверенный «стандартный» измерительный метод существует. Такой подход обоснован, если для определения параметров используется специальный метод (например, параметры выщелачивания). С другой стороны, организатор должен разрешить каждой участвующей лаборатории выбрать метод при условии, что она имеет свидетельство о валидации такого метода. Организатор должен стремиться к квалифицированному представлению основных методов, подходящих для определения отдельных параметров, и добиваться соглашения между всеми привлекаемыми участниками относительно методов, которые будут использованы каждой лабораторией/группой.

Организатор должен требовать, чтобы все методики, используемые при проведении измерений, прошли валидацию, т. е. результаты каждого измерения, будучи частью операции, могли бы быть оценены по отношению к предварительно определенным критериям выполнения методики. Важнейшей частью любого исследования по оценке пригодности методики является проверка ее прослеживаемости к международным принятым эталонам для определенного вида измерений. Во многих новых областях измерений существующие методики иногда проходят валидацию только способом межлабораторного сличения, как описано в [1] – [6], что является достаточным для определения характеристик, зависящих от метода.

Перед распределением проб и выполнением измерений все участвующие лаборатории/группы должны урегулировать вопросы, касающиеся совместного исследования.

9.4.2.3.4 Оформление результатов

Определено два способа оформления результатов, зависящих от того, будут ли неопределенности результатов измерений представлены каждой лабораторией.

Если участвующие лаборатории/группы должны установить неопределенности их измерений, достаточно наличия результата измерений, его расширенной неопределенности и коэффициента охвата. Предпочтительно, чтобы каждая лаборатория составляла модель суммарной неопределенности, включая все неопределенности, которые смогут помочь при оценивании любых ковариаций между результатами [34], [38].

Если требуется информация без указания неопределенности, то участвующие лаборатории/группы должны представить индивидуальные результаты (а не среднее значение). Количество значащих цифр в результате должно соот-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

ветствовать инструкциям программы. В обоих случаях рекомендуется приводить краткое описание используемой процедуры измерений достаточно подробно, чтобы пояснить все предварительные стадии измерительного процесса (например, при химическом анализе – деструкцию пробы и извлечение интересующего аналита). По возможности необходимо давать ссылки на используемую справочную литературу.

9.5 Положения, относящиеся к параметрам

9.5.1 СО физических свойств

Как правило, большинство точных измерений выполняются с применением основных единиц, кратных им и дольных единиц в национальных метрологических институтах (НМИ). Все источники погрешностей и неопределенностей в методах измерения и калибровки тщательно исследуются для того, чтобы уменьшить неопределенности и оценить их. Точность таких измерений установлена, если они были предметом (ключевых) сличений. Исключения составляют измерения, проводимые без сличений, для выполнения которых лаборатории используют методы, прошедшие внутреннюю валидацию. Для гарантии качества и прослеживаемости результатов измерений лаборатория должна продемонстрировать эффективность метода в сравнении с другими лабораториями. При создании новой лаборатории необходимо провести всесторонние сличения для того, чтобы гарантировать, что собственные оценки значений и их неопределенности эквивалентны и что важные факторы, оказывающие влияние на неопределенность, были учтены.

Особое внимание должно уделяться физическим свойствам, которые не могут быть определены с использованием калибровки. Оценивание неопределенностей результатов измерений при проведении сертификационных (аттестационых) исследований является менее обоснованным, чем при использовании калибровки. Это необходимо учитывать при определении характеристик материалов для таких свойств, как теплопроводность, шероховатость, ползучесть, прочность при сжатии. В этих случаях более приемлемым может быть проведение совместного исследования (см. раздел 10). Сложность заключается в том, что для многих таких испытаний не проводятся (ключевые) сличения. В этом отношении не существует большого различия между сертификацией (аттестацией) параметров по физическим свойствам и по химическому составу.

Ключевые сличения наряду с другими видами лабораторных сличений повышают доверие к неопределенности, рассчитанной метрологическими лабораториями индивидуально. Результаты таких сличений должны использоваться для улучшения моделей неопределенности и / или оценок переменных и/или неопределенностей. Участие в сличениях является важным средством демонстрации измерительной возможности (метрологических) лабораторий. Сличения позволяют обнаружить погрешности, которые не были учтены правильно, и случаи когда некоторые параметры, влияющие на измерения, недостаточно хорошо контролируются и/или оцениваются. Определение характеристик СО на основе результатов одной (метрологической) лаборатории может быть недостаточно дос-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
MATERIALLARNI SINOVDAN O'TKAZISH
AXBOROT TEXNOLOGIYALARI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

товерным. При сертификации (аттестации) физических свойств или химического состава важно проводить (ключевое) сличение между главными метрологическими лабораториями с обсуждением результатов со всеми участниками для разрешения любых возможных противоречий. Если НМИ не участвуют в выполнении измерений, перед началом измерений должна быть установлена полная прослеживаемость участвующих лабораторий к соответствующим национальным лабораториям.

Если можно использовать несколько методов, которые в равной степени оценены, важно их сравнить. Они должны иметь одинаковую точность, но для сертификации разрабатываемого СО предпочтительным является более точный метод.

Если лаборатория сравнивает свой метод с другими методами, она может исключить большинство погрешностей для усовершенствования метода, чтобы уменьшить неопределенность. При этом лаборатория должна избегать любых случайных ошибок.

9.5.2 СО химического состава

9.5.2.1 Чистота ССО

Чистые вещества являются основой во многих цепочках прослеживаемости при проведении химического анализа. Вещества, чистые на 100 %, не существуют, в них всегда присутствует некоторое количество примесей. Сертификация (аттестация) веществ по чистоте является основой прослеживаемости в химических измерениях, используются ли ССО лабораториями для приготовления калибровочных эталонов или для сертификации (аттестации) или приготовления других ССО, таких как, например, растворы или газовые смеси. При введении добавок (см. 5.7.4) отдельно определяется чистота используемых материалов. Для того чтобы можно было перейти от массовых долей к молярным долям, необходимо составить таблицу всех примесей и их массовых долей.

Помимо прямого метода, например калориметрии (понижение температуры замерзания), для установления чистоты вещества часто используется метод, основанный на определении разности:

– составляют перечень возможных примесей, которые использовались для изготовления вещества по технологии;

– определяют каждую из возможных примесей в веществе, которое должно быть сертифицировано (аттестовано);

– определяют чистоту вещества по разности (после вычитания примесей).

Поскольку в большинстве случаев количественное содержание примесей близко к пределам обнаружения и/или определения, то измерения, необходимые для определения примесей, часто трудновыполнимы. К измерению примесей может привлекаться несколько лабораторий и использоваться несколько методов, включая методы, приведенные в 9.4.2, что может привести к значительным относительным неопределенностям молярных долей этих примесей. Близость математических пределов (молярная и массовая доля определяются только между 0 и 1) может создать проблемы при оценивании неопределенностей, включая отририцательные оценки (см. приложение F, [15]).

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

Модель для определения молярной доли основного компонента y как функции k примесей с молярной долей вещества x_i может быть представлена следующим образом:

$$y = 1 - \sum_{i=1}^{k} x_i \qquad (20)$$

Допуская независимость содержания молярных долей веществ в примесях, суммарная стандартная неопределенность, связанная с содержанием молярной доли вещества основного компонента, может быть выражена уравнением:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^{k} u^2(x_i), \qquad (21)$$

которое следует непосредственно из формулы распространения неопределенностей GUM для этой модели [1)].

Часто случается, что молярная доля вещества x_i равна нулю из-за того, что такие примеси отсутствуют или находятся ниже пределов обнаружения метода измерения. Если при определении чистоты вещества используется предел обнаружения, этот предел должен также использоваться для установления стандартной неопределенности с учетом того, что он определяет наибольший предел массовой доли примеси, ниже которого примесь не может быть обнаружена.

9.5.2.2 Синтезируемые СО и газовые смеси

Искусственно изготовленные СО, такие как растворы или газовые смеси, широко используются для калибровки. Такие ССО часто изготавливаются гравиметрическим методом. Если гравиметрический метод используется для приготовления большого количества раствора, который затем подлежит розливу в бутыли (ампулы) или из которого отбирают пробы, партия может быть сертифицирована (аттестована) следующим образом:

– этап 1: гравиметрический состав берут за основу для сертификации (аттестации);

– этап 2: гравиметрический состав проверяют подходящим аналитическим методом;

– этап 3: для определения межэкземплярной дисперсии выполняют исследование однородности;

– этап 4: для определения долговременной стабильности выполняют исследование стабильности.

Результаты неопределенности измерения при выполнении этапов 2 и 3 ожидаются незначительными (см. разделы 7 и 8), но должны быть учтены. Если они незначительны, то величина таких результатов не влияет на стандартную неопределенность, связанную со значением параметра ССО.

Проверенная неопределенность (в пределах, зависящих от возможности проверить состав) включается в модель вместе с гравиметрической неопределенностью. Суммарная стандартная неопределенность, связанная со значением параметра ССО, выражается уравнением:

[1)] Это выражение является верным для линейной модели и при допущении, что значения x_i независимы.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLA... DAVLAT
NAZORAT...ISHVA
AXBOROT...
JORIY ETISH BOSHQA...

$$u_{CRM} = \sqrt{u^2_{grav} + u^2_{ver} + u^2_{bb} + u^2_{lts}} \qquad (22)$$

Для газовых смесей, например, установлены модели гравиметрического приготовления, которые могут также найти применение вне этой области. В ISO 6142 [35] приведены этапы приготовления и приписывания значений при использовании гравиметрического метода приготовления газовых смесей. Для изготовления партий газовых баллонов используются также другие способы [36]. Партии затем сертифицируются (аттестовываются) с использованием газовых смесей, приготовленных гравиметрически для калибровки CO. Подробная модель неопределенности, описанная в ISO 6142, приведена в [32]. На основании процедуры приготовления состав смеси может быть выражен в молярных долях компонентов исходных газов. Для приготовления смеси могут использоваться исходные газы, которые сами могут быть смесями или чистыми газами (см. 9.5.1).

Модель, приведенная в ISO 6142, принимает в расчет примеси исходных газов, используемых для приготовления газовых смесей, которые должны прослеживаться к единицам СИ, в данном случае к молю. Некоторые явления не могут быть объединены в данную модель, например состав газа, который поступает в баллон, не обязательно соответствует составу, который выходит из баллона. Это происходит благодаря влиянию адсорбции или десорбции. Требуется также проведение проверки качества выполнения процедур для выявления любых ошибок, которые могут быть допущены во время приготовления. Для этого, «весовая» молярная доля, обычно, сравнивается с измеренной («проверенной») молярной долей и предполагается, что состав газовой смеси, полученный при приготовлении, не отличается от состава, определенного при аналитической проверке [35], [37].

9.5.2.3 Введение добавок в чистые вещества и чистые матрицы

Метод, используемый для приготовления синтетических ССО, может использоваться для введения добавок в чистые вещества и/или чистые матрицы. Трудность заключается в проверке «чистоты» материала, в который должна вводиться добавка, а также того, присутствуют ли в нем некоторые количества веществ, которые должны быть добавлены. В таком случае эти количества должны быть учтены в модели для определения значения параметра и, следовательно, в модели для оценивания неопределенности. Такой способ сертификации (аттестации) соответствует приведенному в 9.5.2.1. Если возникают проблемы при преобразовании пробы (см. 9.2) или при оценивании неопределенности, на этом этапе может быть использован один из способов, приведенных в 9.4. На практике выбор метода базируется на положениях, установленных в 9.2 и 9.3

9.5.3 Сертификация (аттестация) общепринятых параметров

В области химии, биохимии и других областях измерений многие параметры определяются только с помощью определенного метода, методики испытания или конкретного прибора. Примером является определение механических

O'ZBEKISTON MILLIY STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI JORIY ETISH DEPARTAMENTI

свойств материалов, активности ферментов и т. д. Недостоверные результаты этих измерений или испытаний могут привести к тяжелым последствиям. При любом измерении результаты зависят от качества выполнения методики. Однако методика не всегда детально документирована, и оператор не имеет возможности проверить правильность и точность выполнения процедур. Возникает потребность в использовании стандартного образца.

Если испытание зависит от применения конкретного прибора, можно проверить, удовлетворяет ли прибор всем требуемым нормам. Для этого проводят измерение или анализ пробы с известными параметрами на приборе. При получении удовлетворительных результатов работа прибора оценивается положительно, и результаты могут рассматриваться как прослеживаемые к установленной измерительной шкале.

Сертификационные (аттестационные) работы, касающиеся утверждения СО для таких параметров или для реализации измерительных шкал, требуют применения ранее приведенных методов. Измерения параметров массы, объема, длины или температуры должны быть точными и прослеживаемыми и требуют применения калибровки. При этом необходимо исследовать влияние различных параметров методик и приборов на результаты измерений. Процедуры поверки и калибровки могут быть выполнены независимо в нескольких лабораториях для того, чтобы избежать получения одинакового смещения.

10 Оценивание данных и неопределенности

10.1 Модели

Общая оценка данных проводится в соответствии с одним правилом или определенным набором правил, которые не обязательно должны быть выражены в (математических) формулах. Правила и соотношения могут быть выражены в форме математических уравнений, которые называются моделями. Необходимо рассмотреть два основных типа моделей:

a) теоретические модели, устанавливающиеся при определении параметров между влияющими переменными измерительной процедуры и значением их соотношения (наиболее часто физические). Уравнения рассматриваются как точные и используются для расчета значения. На втором этапе такая же измерительная модель используется для оценки расширенной неопределенности, приписываемой влияющим переменным;

b) эмпирические модели, описывающие принятые соотношения между случайными переменными и определенными параметрами (предполагаемых) распределений, лежащими в их основе. Они используются для разработки процедур по определению приемлемых оценок статистических параметров случайных переменных.

Существуют также модели, называемые полуэмпирическими моделями, которые являются смешанной формой этих двух моделей. Примеры строго эмпирических моделей приведены в приложении А, где процедуры ANOVA разрабатываются для различного числа влияющих факторов. Теоретические и полуэм-

O'ZBEKISTON STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORAT VA MUVOFIQLASHTIRISH AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI JORIY ETISH BOSHQARMASI

пирические модели и их применение в оценке неопределенности описаны в GUM и [15].

10.2 Форматы данных

За исключением метода, приведенного в 9.3 а), где формат данных состоит из одного или нескольких единичных результатов измерений, полученных одним методом, и установлена неопределенность, данные могут быть представлены в формате матрицы, содержащей для каждой участвующей лаборатории:

1) соответствующую оценку параметра, полученную при определении (среднее значение или среднюю величину), и установление неопределенности, или

2) определенное количество единичных результатов измерения параметра в соответствии с анализом (повторные измерения).

Формат по пункту 1) дает возможность оценивания, основанного на неопределенности (см. 10.7), с учетом того, что участвующие лаборатории имеют подходящие модели измерений. Формат по пункту 2) (более «классический») требует статистического оценивания, основанного на допущениях в отношении лежащих в основе функций распределения.

Результаты, представленные участвующими лабораториями, должны быть оценены в соответствии с процедурой, приведенной на рисунке 7.

Для обработки и дальнейшего использования результаты совместного исследования должны быть сгруппированы на основе характеристик и сведены в таблицу. Такая таблица должна включать идентификацию лаборатории/группы, метод испытания, индивидуальные результаты, среднее лабораторное значение и соответствующее стандартное отклонение. Если участвующие лаборатории определили значения параметра более чем для одного экземпляра СО, рекомендуется представлять в таблице среднее значение для экземпляра, общее среднее значение, соответствующие стандартные отклонения отдельно от индивидуальных результатов. Если участвующая лаборатория представляет несколько наборов результатов, полученных для одного параметра различными методами измерений, каждый набор должен быть обработан индивидуально, т. е. как от разных лабораторий.

Рекомендуется представлять результаты в графической форме.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATI VA MUVOFIQLASHTIRISH V
SYROROT TEXNOLOGIYALARINI

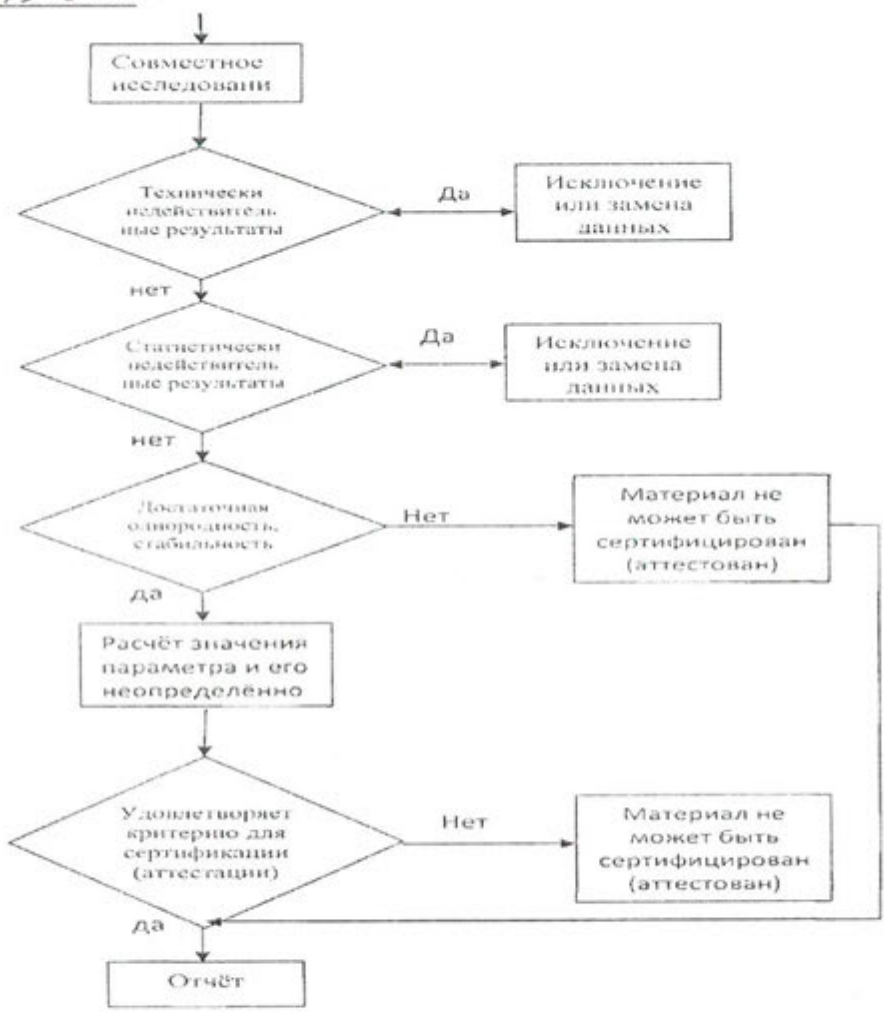


Рисунок 7 – Обработка данных

10.3 Распределения вероятностей

Нахождение соответствующих оценок для математического ожидания случайной переменной тесно связано с распределением вероятностей (либо допускаемым, либо определенным), выраженным как функция плотности и вероятности. Во многих случаях распределение может рассматриваться графически с помощью гистограмм. Если не приняты допущения, оценивание данных определенного количества измеренных значений может быть основано на следующих процедурах, предусматривающих наличие статистически соответствующего количества измеренных значений:

– исследования их распределения с использованием соответствующих процедур оценки (например, оценивание Кернела), или

– расчета соответствующих оценок в соответствии с методами, приведенными в ISO 3534-1 (расчет моментов).

Другие распределения, которые используются для количественного определения вкладов неопределенности, симметричны, например прямоугольное или треугольное распределение (см. GUM).

В методах, приведенных в 10.5 и 10.6, используется нормальное распределение данных (за исключением случаев, где рассматривается оценивание вкладов

O'z DSt STANDART
NAZORAT UCHUN
54 TAXBOROT
JORIY ETILDI

в неопределенность по типу B), по этой причине для оценивания выбранного способа может понадобиться исследование имеющегося набора данных на соответствие нормальному распределению.

Если большинство результатов образуют две или больше групп, при возникающей несогласованности между методами/лабораториями необходимо рассмотреть следующие случаи:

a) если существует взаимосвязь таких групп с процедурами измерительного метода и различия между средними значениями этих групп статистически и физически значимы, это говорит о том, что не существует единственного значения параметра; в таком случае для разрешения проблемы необходимо внести усовершенствования в процедуры измерительного метода;

b) если такие группы не взаимосвязаны с процедурами измерительного метода и различия между этими группами статистически и физически значимы, может понадобиться большая совокупность результатов, чтобы компенсировать наличие относительно плохих методов измерений.

Незначительные различия в результатах, полученных разными методами, могут быть сглажены введением дополнительной составляющей неопределенности, рассчитанной для этого случая. Будет ли такой метод применен, можно оценить только после определения значимости этой составляющей неопределенности и проверки суммарной стандартной неопределенности, связанной со значением параметра, полученного на основе набора критериев для сертификации.

Существует несколько подходов к решению такой проблемы оценивания.

Если большинство результатов составляет единую группу, то распределение является одномодальным. В качестве оценки для определяемой характеристики может быть выбрано среднее значение результатов (см. [43]).

Если распределение является одномодальным, должно быть принято решение, будет ли справедливо допустить нормальное распределение. Это решение может быть основано на визуальном наблюдении за гистограммой, на исследовании нормальности или на последнем опыте установления природы распределения.

В некоторых случаях результаты могут быть преобразованы так, что они станут приблизительно нормально распределенными. Для преобразований используются логарифмы, квадратный корень, экспоненциальные формы.

Для оценки значений параметров и их неопределенностей принятие функции распределения является менее важным, чем для проверки выброса. Так как большинство приведенных статистических приёмов, основано на нормальном распределении данных, рекомендуется проверить, будет ли распределение данных достаточно согласовываться с нормальным распределением или следует провести преобразование таким образом, чтобы использовать статистические приемы, допускающие нормальное распределение.

10.4 Анализ данных

Независимо от формата наборы данных должны быть проверены визуально и графически перед применением любой из процедур по 10.5 и 10.6. Для любого

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH
TEXNOLOGIYALARINI

наблюдаемого отклонения должна быть установлена причина (ошибка передачи, опечатка, выбросы, сбой оборудования и т. д.). Если ошибки или недостатки подтверждаются, передаваемые результаты должны быть отклонены.

Необходимо также проверить, существуют ли теоретически неверные результаты. Теоретически неверные результаты находятся путем тщательного анализа протоколов измерений. Теоретически неверные результаты не обязательно являются статистически неверными. Результат, вызывающий сомнение, может находиться в области достоверных результатов, но при этом очевидно, что условия, в которых он был получен, не соответствовали требуемым условиям. Теоретически неверные результаты должны быть изъяты из набора данных.

10.5 Оценивание данных

10.5.1 Метод А: один метод в одной лаборатории

Если получено одно значение при использовании (первичного) метода измерения с установленной неопределенностью, это значение и его неопределенность являются результатом определения характеристики. Неопределенность обычно основана на оценке неопределенности метода измерения, дающего значение, и должна быть сравнима со стандартным отклонением серии значений.

Стандартное отклонение среднего и бюджет суммарной неопределенности, установленный для этого метода измерения, должны быть согласованы.

10.5.2 Метод С: несколько методов и/или лабораторий

Формат данных может быть следующим:

– серия значений, каждое из которых сопровождается установленной неопределенностью, или

– серия наблюдений каждой лаборатории.

В первом случае установление неопределенности как части «просеивания» данных должно быть подвергнуто проверке на достоверность, например, проверке с помощью описания метода измерений. После этого данные могут быть обработаны в соответствии с 10.7.

Если существует только серия наблюдений, данные могут быть обработаны, как описано в приложении А, [11] и [12]. Процедура может включать следующее:

a) анализ значительных различий между средними значениями лабораторий (как смещения) для принятия решения о формировании среднего значения из единичных значений или из средних значений лаборатории;

b) анализ нормального распределения набора данных и выбросов значений в соответствии с решением, принятым в a); выбросы могут быть обработаны по 10.5.5;

c) анализ дисперсий выбросов лаборатории в полном наборе данных (если необходимо, т.е. если присутствует аномальная вариация).

Если набор данных имеет приблизительно нормальное распределение, тогда среднее значение, выбранное по методу a), недостаточно подходит для того, чтобы представлять значение, полученное при определении характеристик. Если

DAVLAT STANDARTLARI AGENTLIGI
NAZORAT MUTAXASSISLARINI TAYYORLOV
JORIY ETISH BOSHQARMASI

характеристика, которая сертифицируется (аттестовывается), является только средним из средних, т. е.

$$\bar{Y} = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} Y_i \ , \qquad (23)$$

то основой для суммарной стандартной неопределенности, связанной со средним из средних, является стандартное отклонение, полученное из формулы:

$$s^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}\left(Y_i - \bar{Y}\right)^2 \qquad (24)$$

тогда суммарная стандартная неопределенность равна:

$$u_{char} = \frac{s}{\sqrt{p}} \qquad (25)$$

В приведенной формуле p обозначает количество лабораторий. Достоверность этого выражения зависит в основном от независимости значений Y_i. Поэтому необходимо проверить степень предположения независимости результатов методов/лабораторий. Эта проверка является особенно критической для больших значений p (см. 10.6.2).

10.5.3 Метод B: несколько методов в одной лаборатории

Имеется два возможных формата данных:

– серия значений, каждое из которых сопровождается установленной неопределенностью, или

– серия наблюдений каждой лаборатории.

В первом случае каждое значение и его установленная неопределенность рассматриваются, как установлено в 10.5.1, для каждого метода, используемого при определении характеристик. Может быть применен способ, приведенный в 10.7.

Метод по 10.5.2 можно использовать во втором случае. По крайней мере, для одного метода должен быть составлен полный бюджет неопределенности так, чтобы оцененную неопределенность можно было проверить и оценить смещение измерения (это не вводит дополнительное требование, так как все применяемые методы должны отвечать требованиям прослеживаемости, приведенным в 9.2).

10.5.4 Метод D: параметры, зависящие от метода

Параметры, зависящие от метода, могут быть обработаны способом, приведенным в 10.5.2.

10.5.5 Обработка выбросов

Единичный результат или полный набор результатов считаются статистически неверным результатом (выбросом), если их отклонение по точности или прецизионности от других результатов в этом наборе или других наборах соответственно больше, чем объяснимое статистическими флуктуациями, относящи-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...ETIGH BOSHQARMASI

мися к данной плотности распределения. Поэтому эффективность обнаружения выбросов зависит от достоверности предположения относительно плотности распределения. Одинаково важно иметь достаточное количество наблюдений и соответствующую информацию, чтобы составить правильное мнение по отношению к выбросам. Анализ выбросов должен быть привилегией статистики как в отношении выбора достоверных методов анализа выбросов, так и для выполнения этих анализов.

Выбросы могут встретиться на всех уровнях совместного исследования: в единичных наблюдениях, в подгруппах наблюдений (например, сгруппированных по экземплярам) или результатах методов или лабораторий. Выбросы должны быть отклонены или в редких случаях (например, при расчете погрешностей) заменены уточненными данными. Если это возможно, выбросы должны быть удалены только на основании результатов нескольких анализов выбросов. Выбросы в дисперсиях должны быть удалены только в экстремальных случаях, т. е. когда они противоречат набору данных. Дополнительные измерения обычно не допустимы, так как условия, в которых были получены данные, будут отличаться для других результатов.

Часто делается разделение между беспорядочно разбросанными данными и выбросами (см. например [2]). Беспорядочно разбросанные данные должны быть сохранены в наборе данных, тогда как выбросы должны быть удалены. Это гарантирует, что неопределенность не будет недооценена.

10.6 Оценивание неопределенности

10.6.1 Метод А: один метод в одной лаборатории

Неопределенность по 10.5.1 является результатом, полученным при определении характеристик u_{char}.

10.6.2 Метод С: несколько методов и/или лабораторий

Если значения, представленные лабораториями, сопровождаются установленной неопределенностью, используется метод, приведенный в 10.7. Рассчитанная неопределенность в этом случае является неопределенностью, полученной при определении характеристик u_{char}.

Если лаборатории представляют в отчете только серии значений, тогда стандартное отклонение среднего является неопределенностью определения характеристик u_{char}.

Если имеются общие источники неопределенности и/или смещения, стандартное отклонение среднего служит дополнением для оценок этих источников неопределенности.

10.6.3 Метод В: несколько методов в одной лаборатории

Если значения, представленные лабораториями, сопровождаются установленной неопределенностью, используется метод, приведенный в 10.7. Рассчитанная неопределенность в этом случае является неопределенностью, полученной

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT N. MUVOFIQLASHTIRISHVA
XBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

при определении характеристик u_{char}.

В другом случае стандартное отклонение среднего является неопределенностью определения характеристик u_{char}. Если проверка на совместимость с неопределенностью, связанной с результатом одного из использованных методов, показывает, что имеется расхождение, то необходимо сделать допуск на такое расхождение в бюджете неопределенности.

10.6.4 Метод D: параметры, зависящие от метода

Оценка неопределенности параметров, зависящих от метода, может быть выполнена способом, приведенным в 10.6.2.

10.7 Оценивание, основанное на неопределенности

10.7.1 Основные положения

Если имеется информация о неопределенности, первоочередной задачей статистического оценивания результатов, полученных различными методами или лабораториями, является объединение результатов, включая их неопределенности, в одно значение (значение параметра) и суммарную стандартную неопределенность. Неопределенности оцениваются в соответствии с существующими моделями неопределенностей измерений, которые являются частью проводимой операции. Для получения лучшего результата рекомендуется, чтобы эти модели неопределенности были составлены как часть оценивания данных.

Значение параметра обычно определяется как среднее значение, которое можно взвесить, используя какую-то предварительно определенную схему взвешивания. Если имеются модели неопределенности, можно получить выражение для суммарной стандартной неопределенности, связанной со значением параметра, непосредственно используя стандартную формулу распространения неопределенности GUM:1993 (раздел 5) после добавления дополнительных источников неопределенности, которые подсчитывают для любого значительного разброса в результатах среди лабораторий.

Это наиболее прямой метод, но его не всегда можно применять. Возможная альтернатива приводится в [34] и далее рассматривается в [38]. Суммарная стандартная неопределенность, относящаяся к значению параметра, может быть определена по формуле

$$u_{char} = \sqrt{u_I^2 + u_{II}^2 + u_{III}^2 + u_{IV}^2}, \qquad (26)$$

в которой рассматриваются четыре типа неопределенностей:

– тип 1: неопределенности, присущие лаборатории;
– тип 2: неопределенности, общие для всех лабораторий;
– тип 3: неопределенности, общие для группы лабораторий;
– тип 4: расхождения в значениях среди участвующих лабораторий.

Выполнение такого оценивания неопределенности вручную трудоемко и слишком чувствительно к ошибкам. Основываясь на моделях измерений, нет не-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...STI BO'LIM BOSHQARMASI

обходимости проводить этот расчет вручную при условии, что информация, собранная как часть совместного исследования, позволяет распознавать коррелированные переменные в моделях. Все составляющие неопределенности вносятся в базу данных, которая может быть использована для разработки различных типов неопределенностей. Это можно выполнить непосредственным определением необходимых выражений для членов уравнения [34] или посредством метода χ^2-выравнивания (χ^2- подбором (кривой) [38], [39].

10.7.2 Метод χ^2-выравнивания

Метод χ^2-выравнивания трактуется следующим образом. Может быть разработана следующая матрица-уравнение:

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_p \end{pmatrix} a \qquad (27)$$

где: a – значение параметра,

y_i – результаты измерений, полученные при совместном исследовании,

x – тест-вектор.

Для данного случая все значения x_i становятся известными, как только принято решение о выравнивании. В такой ситуации $x_1 = x_2 = \dots x_p = 1$. Результаты y связаны с неопределенностями. Это должно быть принято в расчет в матрице дисперсий и ковариаций, которая определяется следующим образом:

$$V(y) = \begin{pmatrix} u^2(y_1) & u(y_1, y_2) & \dots & u(y_1, y_p) \\ u(y_2, y_1) & u^2(y_2) & \dots & u(y_2, y_p) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u(y_p, y_1) & u(y_p, y_2) & \dots & u^2(y_p) \end{pmatrix} \qquad (28)$$

Данная матрица имеет размер p x p, и она симметрична (т. е. верхний треугольник состоит из такого же количества элементов, как и нижний). Ковариация между каждой парой лабораторий оценивается исследованием всех переменных, используемых в подсчете результата, и определением общих результатов. Для такого исследования не имеет значения, будут ли эти составляющие объединены только между двумя или между несколькими лабораториями при исследовании. Процесс парного анализа любых существующих ковариаций означает, что во время этого процесса не делаются различия между неопределенностями по типам 2 и 3 (см. 10.7.[1)]).

[1)] Известен как «метод наименьших квадратов» или «выравнивание методом наименьших квадратов». χ^2-выравнивание отличается от выравнивания методом наименьших квадратов только масштабным коэффициентом, позволяя оценить статистику χ^2 после процедуры выравнивания.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT M. BO'LIMI
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

После установления матрицы ковариации $V(y)$ задача выравнивания может быть определена как

$$\varphi(\hat{a}) = (y - X\hat{a})^T V^{-1} (y - X\hat{a}) \qquad (29)$$

Значение параметра можно выразить как

$$\hat{a} = x_{char} = CX^T V^{-1} y, \qquad (30)$$

где:
$$C = \left(X^T V^{-1} X\right)^{-1} \qquad (31)$$

и его дисперсия – по формуле:

$$V_{(a)} = C = u^2_{char} \qquad (32)$$

Существуют многочисленные устойчивые алгоритмы для решения задачи выравнивания, представленной уравнением (29). Матрица V равна $V(y)$ при условии, что последняя содержит все составляющие неопределенности, относящиеся к сравнению. В противном случае необходимо добавить дополнительную матрицу дисперсий и ковариаций к $V(y)$. Конструкция такой матрицы аналогична $V(y)$, и, в связи с этим, заполняется только диагональ.

Метод, приведенный здесь, является прямым применением описанной структуры. Но существуют другие методы (см. [40] и [41]). Прежде чем использовать приведенный метод, необходимо решить проблему выбросов (см. 10.5.5). Описания неопределенностей должны быть проанализированы для подтверждения их достоверности, при необходимости должна применяться схема взвешивания [42] (см. 10.5.1). Известно, что метод χ^2-выравнивания чувствителен как к выбросам, так и к взвешиваниям результатов.

10.8 Индивидуальные результаты

10.8.1 Оценивание данных с использованием дисперсионного анализа

Для обработки данных по методам C, D и частично по методу B может быть использован дисперсионный анализ (ANOVA). Применение ANOVA может быть полезно при оценивании составляющих неопределенности, таких как межэкземплярная однородность (см. 10.8.2 и A.2) или межлабораторное стандартное отклонение (см. A.3). Для этих методов среднее из средних может быть подсчитано иным способом.

10.8.2 Подтверждение однородности при совместном исследовании

Результаты совместного исследования могут служить для окончательного утверждения однородности СО. Для этой цели необходимо использовать двух-

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...

факторный гнездовой план эксперимента, в котором используется $p \cdot q$ единиц и участвует p лабораторий и/или применяется p методов, при этом каждая определяет значение параметра q единиц с n повторными определениями на единицу (см. раздел 7 по исследованию однородности). Необходимо точно выполнять этот план в соответствии с требованиями дисперсионного анализа и допущениями по [20]. В разделе А.2 приводятся необходимые статистические процедуры для расчета соответствующих дисперсий.

10.8.3 Суммарная стандартная неопределенность значения параметра

Для установления значения параметра могут быть разработаны другие схемы, основанные на серии измерений. Такое значение параметра является средним или робастным средним значением [42]. Здесь приводятся способы преобразования уравнений для среднего, в том числе из метода, основанного на ANOVA, в выражение для неопределенности значения параметра u_{char}.

Среднее значение при совместном исследовании можно получить следующим образом:

$$\bar{x} = \sum w_i x_i \qquad (33)$$

где: x_i – результаты,

w_i – весовые коэффициенты.

Никаких допущений, связанных с природой весовых коэффициентов, не может быть сделано; они могут быть основаны на количестве наблюдений, неопределенности, связанной с результатами лабораторий, или какой-то другой схеме. Уравнение (33) допускает, что весовые коффициенты определяются таким образом, что их сумма равняется единице.

Если существует расчет неопределенностей для всех значений x_i, неопределенность, связанная со значением параметра, может быть выражена с использованием уравнения:

$$u^2(\bar{x}) = u_{char}^2 = \sum w_i^2 u^2(x_i) \qquad (34)$$

при условии, что все x_i значения взаимно независимы. Этот основной метод можно также применить к способам, приведенным в 10.4. Если применяется расчет неопределенностей, необходимо проверить его на достоверность (см. 10.6.1).

Если никаких данных по неопределенности нет, то для оценки неопределенности может быть применен расчет среднего из средних (см. 10.5.2 и 10.6.2).

11 Сертификация (аттестация)

ССО представляют собой особый вид СО. В дополнение к характеристикам СО, определенным в Руководстве ISO 30, ССО сопровождается сертификатом, как установлено в Руководстве ISO 31, предоставляющим следующую информацию:

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDART O'LCHOV VA SINOV DAVLAT
NAZORAT N. MUVOFIQLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

– интересующие параметры;

– их значения;

– их неопределенности;

– установленную метрологическую прослеживаемость значения параметра.

Существуют СО, для которых указанная информация приводится не в сертификате, а в другой документации. Так как эти СО должны полностью отвечать таким же требованиям и могут быть использованы для таких же целей, как ССО, они должны соответствовать настоящему документу. В настоящем документе процесс приготовления СО приведен таким образом, что он может также быть сертифицирован (аттестован) или реализован как СО с комплектом документации, содержащей по меньшей мере информацию, приведенную выше.

В соответствии с Руководством ISO 31 сертификат на ССО является кратким изложением обширной программы работы, затрагивающей выбор материала, оценивание его стабильности и измерение сертифицируемых (аттестуемых) параметров. Многие пользователи ССО не требуют дополнительной информации к той, что имеется в сертификате, но она должна быть предоставлена или в форме отчета по сертификации (аттестации) (поставляемого с ССО или по требованию) или другим способом при обращении к производителю. В сертификат необходимо включать фамилию сотрудника сертифицирующей (аттестовывающей) организации, который несет ответственность за содержание сертификата. Подпись в сертификате ставится по усмотрению изготовителя.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...DIY ETISH BOSHQARMASI

O'z DSt 8.043:2015

Приложение А
(справочное)

Статистические методы

А.1 Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA)

Рассмотрим случай, когда имеется a групп, и каждая из них состоит из n_i членов. На практике количество членов в группах не всегда равно. Некоторые данные могут быть «потеряны», и для расчета потерянных данных необходимо на основании [20], [21] составить уравнение, которое рекомендуется применять в других методах для обработки неполного набора данных. При неполном наборе данных качество оценивания может быть неудовлетворительным.

Разброс данных может быть выражен как суммы разностей в квадрате, иначе называемые суммами квадратов. Эти суммы квадратов выражают разброс различных (иерархических) уровней в дисперсионном анализе [20]. Так называемые средние квадраты, полученные с использованием компьютерной программы расчета таблиц, могут быть преобразованы в дисперсии следующим образом:

$$s^2_{within} = MS_{within} \qquad (A.1)$$

$$s^2_A = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0}, \qquad (A.2)$$

где:
$$n_0 = \frac{1}{a-1}\left[\sum_{i=1}^{a} n_i - \frac{\sum_{i=1}^{a} n_i^2}{\sum_{i=1}^{a} n_i}\right] \qquad (A.3)$$

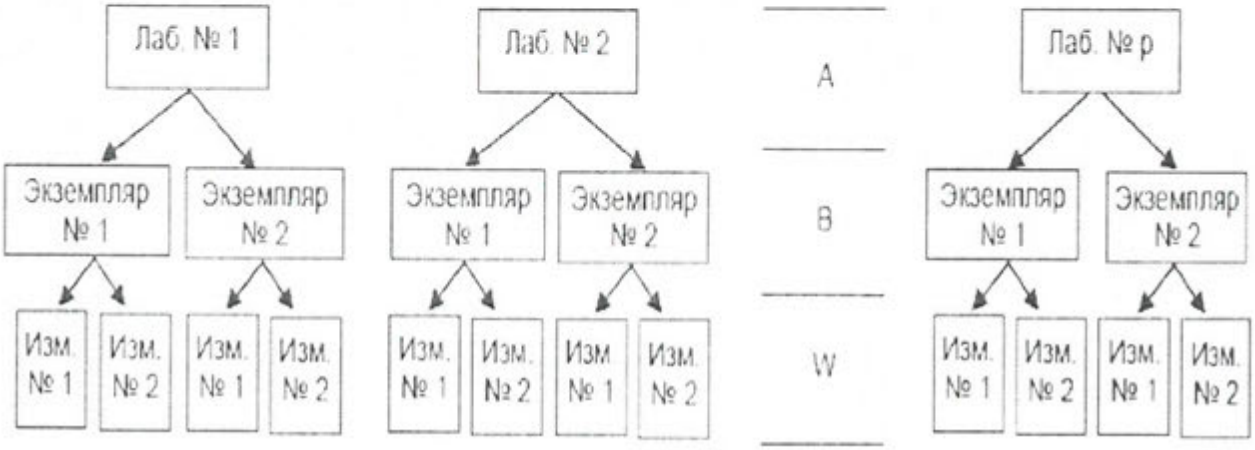
Если нет потерянных данных, n_0 становится равным n. Представленный механизм позволяет разброс в измерениях приписать различным составляющим неопределенности, влияющим на материал и процесс измерения. При отсутствии какого-либо межгруппового эффекта ожидается, что s^2_A будет равно нулю (приближается к нулю).

Пример – При исследовании межэкземплярной однородности, s_A идентично межэкземплярному стандартному отклонению s_{bb}. Каждый экземпляр является группой.

А.2 Сгруппированные случайные эффекты в анализе данных: двухфакторный ANOVA

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
HAZURATIDA HUJJATLASHTIRISHVA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Данная модель может применяться, если результаты при совместном исследовании используются для подтверждения однородности материала и для определения характеристик материала. Экспериментальная схема для частного случая межлабораторного исследования приведена на рисунке А.1.



A – межлабораторная дисперсия;
B – внутрилабораторная дисперсия;
W – измеренная повторяемость

Рисунок А.1 – Схема совместного исследования, объединенного с исследованием однородности партии (определение характеристик СО (двухфакторный анализ)

Если при проведении межлабораторного исследования используются различные методы, схема является такой же.

Результаты могут быть выражены следующим уравнением:

$$x_{ijk} = \mu + A_i + B_{ij} + \varepsilon_{ijk}, \qquad (A.4)$$

где: x_{ijk} – k-тый результат экземпляра образца j, представленный методом/лабораторией i;

A_i – погрешность метода/лаборатории i;

B_{ij} – погрешность j-той испытуемой пробы внутри метода/лабора-ории i;

ε_{ijr} – погрешность измерения.

Параметры, которые должны быть оценены: общее среднее, межлабораторное стандартное отклонение s_L, межэкземплярное стандартное отклонение s_{bb} и стандартное отклонение повторяемости s_r. Они связаны с членами погрешностей следующим образом:

$$s_L = \sqrt{Var(A_i)} \qquad s_{bb} = \sqrt{Var(B_{ij})} \qquad s_r = \sqrt{Var(\varepsilon_{ijk})} \qquad (A.5)$$

В отношении неспособности обнаружить неоднородность партии при исследовании межэкземплярной однородности (s_{bb}) придерживаются такой же точки зрения, как и при исследовании самой однородности (см. 7.9).

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

Все эти параметры могут быть оценены одновременно методом дисперсионного анализа (ANOVA) [20], если имеется достаточно результатов, имеющих равное количество повторных измерений (одинаковое количество повторных определений каждой единицы и одинаковое количество единиц для метода или лаборатории) после того, как технически или статистически недействительные результаты были исключены. Если это требование ANOVA не может быть выполнено из-за количества недействительных и/или ошибочных результатов, то значимость межэкземплярной дисперсии должна быть определена другими способами (см. раздел 7).

Теоретические детали и дополнительные методы сбалансированного и несбалансированного ANOVA приводятся в [44], [45]. Обсуждение ANOVA в контексте сертификации (аттестации) СО приведено в [18], [20], [22], [23].

Формула для расчета вышеуказанных оценок читается следующим образом (см. [20] и [21]). Общее среднее рассчитывается следующим образом:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}} \sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i}\sum_{k=1}^{n_{ij}} x_{ijk}\,, \qquad \text{(A.6)}$$

где: p – количество лабораторий,

b_i – количество экземпляров, используемых методом/лабораторией,

i и n_{ij} – количество повторных измерений экземпляра ij.

Дисперсии рассчитываются следующим образом:

$$Var(\varepsilon_{ijk}) = MS_{within} \qquad \text{(A.7)}$$

$$Var(B_{ij}) = \frac{MS_{B\subset A} - MS_{within}}{n_0} \qquad \text{(A.8)}$$

$$Var(A_i) = \frac{MS_{among} - n_0 Var(B_{ij}) - Var(\varepsilon_{ijk})}{(nb)_0}, \qquad \text{(A.9)}$$

где:

$$MS_{among} = \frac{\sum_{i=1}^{p} n_i \left(\bar{x}_A - \bar{\bar{x}}\right)^2}{p-1} \qquad \text{(A.10)}$$

$$MS_{B\subset A} = \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}\left(\bar{x}_B - \bar{x}_A\right)^2}{\sum_{i=1}^{p} b_i - p} \qquad \text{(A.11)}$$

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT, METROLOGIYA VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

$$MS_{within} = \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i}\sum_{k=1}^{n_{ij}}\left(x_{ijk} - \bar{x}_{ij}\right)^2}{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^{p} b_i} \qquad \text{(A.12)}$$

и

$$n_0' = \frac{\sum_{i=1}^{p}\left(\frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}\right) - \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1} \qquad \text{(A.13)}$$

$$n_0 = \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \sum_{i=1}^{p}\left(\frac{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}^2}{\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}\right)}{\sum_{i=1}^{p} b_i - p} \qquad \text{(A.14)}$$

$$(nb)_0 = \frac{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^{p}\left(\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}\right)^2}{\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{b_i} n_{ij}}}{p-1} \qquad \text{(A.15)}$$

Квадрат среднего (*MS*) может также быть получен с использованием расчетных программ или статистического программного обеспечения. Данные уравнения применяются для утерянных и/или исключенных (неверных) данных. Для полного набора данных могут быть использованы более упрощенные формулы из [3].

А.3 Сгруппированные случайные эффекты в анализе данных: однофакторный ANOVA

Данная модель используется, если межэкземплярная однородность проверяется другими способами (см. раздел 7). Экспериментальная схема представлена рисунке А.2. Результаты могут быть упрощены:

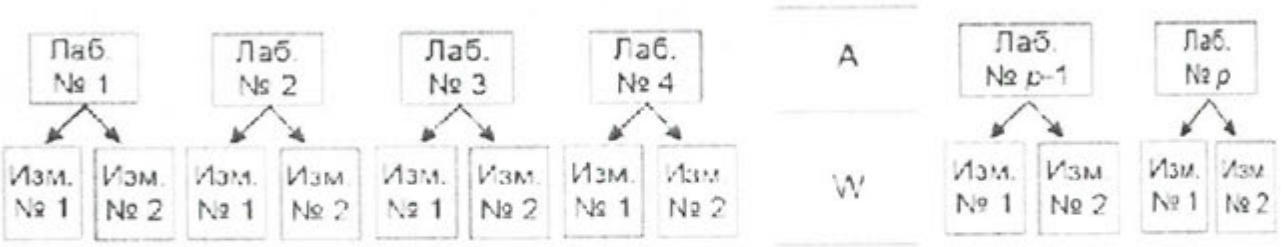
$$x_{ij} = \mu + A_i + \varepsilon_{ij} \qquad \text{(A.16)}$$

где: x_{ij} – j-товый результат метода/лаборатории i;

A_i – погрешность метода/лаборатории i;

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...IY QISM BO'LIMI

ε_{ij} – погрешность измерения.



A – межлабораторная дисперсия;

W – измеренная повторяемость.

Рисунок А.2 – Однофакторный дисперсионный анализ: схема совместного межлабораторного исследования (определение характеристик СО) (однофакторный анализ)

Символы имеют такое же значение, как и в случае двухфакторного анализа (см. А.2). Параметры, которые будут оцениваться, – это общее среднее, межлабораторное стандартное отклонение s_L и стандартное отклонение повторяемости s_r. Они связаны с членами погрешностей, как приведено в А.2.

Оценки для этих параметров могут быть получены по уравнениям из [20], [21]. Общее среднее рассчитывается следующим образом:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{p} n_i} \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \qquad \text{(A.17)}$$

$$s_r^2 = MS_{within} \qquad \text{(A.18)}$$

$$s_L^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0}, \qquad \text{(A.19)}$$

где: символы имеют такое же значение, как и в А.1.

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT, M... MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...RIY ETISH BOSHQARMASI

O'z DSt 8.043:2015

Приложение В
(справочное)

Примеры

В.1 Основные положения

В настоящем приложении приводятся примеры, демонстрирующие применение статистических методов, приведенных в разделах 7 – 10. В примерах приводятся результаты, полученные на практике, и методы их обработки в соответствии с настоящим документом. В настоящем документе рассматривается природа статистических методов, но не всегда дается оптимальное решение для их практического применения. Существуют дополнительные способы оценивания данных (например, подтверждение достоверности данных, обнаружение выбросов, оценивание неопределенности на основе их вероятности, численная устойчивость программнореализованных алгоритмов), которые могут быть важны при выборе «точных» статистических методов.

Некоторые СО сертифицируются (атестовываются) методом физической калибровки или с помощью данных, полученных при их изготовлении. Большинство вопросов, которые не рассматриваются в программах сертификации (аттестации) СО, относятся к применению GUM, а не к изготовлению СО.

Приведенные в настоящем документе примеры касаются только небольшой группы изготовителей СО. Основой для разработки программ сертификации (аттестации) могут быть отчеты по сертификации, сведения из справочной литературы в сочетании с рекомендациями настоящего документа.

Для иллюстрации ключевых статистических методов использованы отдельные разделы программ сертификации (аттестации). Ни один из примеров не может использоваться непосредственно для оценивания данных. Единственный критерий, используемый при выборе в этих примерах, – это, насколько данные приближены к распределению Гаусса (нормальному распределению).

В.2 Модель для определения характеристик

Расширенная неопределенность CCO IRMM IFCC 452 (гамма глютамилтранферазы) [46] оценивается суммированием составляющих, полученных при определении характеристик, исследовании однородности и стабильности, в общую неопределенность, связанную со значениями параметра:

$$U_{CRM} = k\sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2} \qquad \text{(B.1)}$$

Использован коэффициент охвата $k = 2$. Условия транспортирования были выбраны так, чтобы не было необходимости брать в расчет дополнительную неопределенность, связанную с транспортированием. Следовательно, $u_{sts} = 0$. Все другие неопределенности были выражены относительно значения параметра, полученного при определении характеристики $(x_{char})^{1)}$. Неопределенность, полученная при определении характеристики u_{char} партии, оценивается как 0,61 %. u_{bb} и

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

u_{lts} были оценены как 0,29 % и 0,78 % соответственно. Таким образом, расширенная неопределенность U_{CRM} будет равна [2]:

$$U_{CRM} = 2\sqrt{0{,}61^2 + 0{,}29^2 + 0{,}78^2} = 2{,}07\ \% = 2{,}36\ \text{IU/L}$$

Эта неопределенность основана на сроке годности 6 лет. Срок годности может быть увеличен, если получено дальнейшее доказательство стабильности материала по [46], [47].

B.3 Исследование однородности

Исследование межэкземплярной однородности проводилось в соответствии с программой изготовления сертифицированного СО хрома в почве. В таблице В.1 приведены данные исследования однородности.

Таблица В.1 – Данные измерений при исследовании межэкземплярной однородности

№ экземпляра	Результат № 1	Результат № 2	Результат № 3
1	121,30	128,74	119,91
2	120,87	121,32	119,24
3	122,44	122,96	123,45
4	117,60	119,66	118,96
5	110,65	112,34	110,29
6	117,29	120, 79	121,42
7	115,27	121,45	117,48
8	118,96	123,78	123,29
9	118,67	116,67	114,58
10	126,24	123,51	126,20
11	128,65	122,02	121,93
12	126,84	124,72	123,14
13	122,61	128,48	126,20
14	118,95	123,82	118,11
15	118,74	118,23	117,38
16	119,74	121,78	121,01
17	121,21	123,28	116,38
18	129,30	124,10	122,02
19	136,81	129,80	128,47
20	127,81	117,66	122,90

[1] Относительные неопределенности могут быть суммированы только в том случае, если все неопределенности выражены по отношению к одному и тому же значению.

[2] Единица IU/L (международная единица на литр) – единица активности энзима.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT N OLGHIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

Таблица B.2 получена из таблицы B.1 путем расчета для каждой бутыли среднего значения, стандартного отклонения и количества наблюдений.

Таблица B.2 – Данные измерений при исследовании межэкземплярной однородности хрома в почве, ppm (mg/kg)

№ экземпляра	Среднее	Дисперсия	Счёт
1	123,32	22,54	3
2	120,48	1,20	3
3	122,95	0,26	3
4	118,74	1,10	3
5	111,09	1,20	3
6	119,83	4, 95	3
7	118,07	9,81	3
8	122,01	7,04	3
9	116,64	4,18	3
10	125,32	2,45	3
11	124,20	14,85	3
12	124,90	3,45	3
13	125,76	8,76	3
14	120,29	9,50	3
15	118,12	0,47	3
16	120,84	1,06	3
17	120,29	12,54	3
18	125,14	14,06	3
19	131,69	20,08	3
20	122,79	25,76	3

Дисперсионный анализ, представленный в таблице B.3, может быть проведен с использованием, например, программ расчета таблиц

Таблица B.3 – Таблица ANOVA для исследования межэкземплярной однородности хрома в почве

Источник расхождений	*SS*	**Степени свободы**	*MS*
Между экземплярами	1037, 1	19	54,59
Внутри экземпляров	330,5	40	8,26
Полное расхождение	1367,6	59	

Межэкземплярную дисперсию можно рассчитать с использованием уравнения:

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
...ORIY ETISH BOSHQARMASI

$$s_A^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0} = \frac{54,59 - 8,26}{3} = 15,44$$

Межэкземплярное стандартное отклонение равно квадратному корню из этой диспесии:

$$s_{bb} = \sqrt{15,44} = 3,93 \text{ ppm (mg/kg)}$$

Стандартное отклонение повторяемости можно рассчитать с использованием MS_{within}.

$$s_r = \sqrt{MS_{within}} = \sqrt{8,26} = 2,87 \text{ ppm (mg/kg)}$$

B.4 Межэкземплярная однородность, рассмотрение ограниченной повторяемости метода испытания

Метод, изложенный в 7.9, может быть проиллюстрирован следующим образом. Пример взят из [46]. Ткань свиной почки была растворена в хлористом натрии и гомогенизирована. После повторного осаждения продукт был подвергнут хроматографической очистке на колонке *DEAE Trisacryl* с последующей хроматографией на гидроапатитной колонке. Коровий сывороточный альбумин массовой концентрации 60 g/L был выбран как матрица, так как его добавление не изменяет каталитические свойства частично очищенного энзима. Процедура заполнения была проверена взвешиванием 101 ампулы, взятых через регулярные интервалы. Никакого отклонения во время заполнения не было обнаружено. В конце процедуры материал был лиофилизирован.

Материал был проверен на загрязнение энзимов, чистоту, содержание остаточного кислорода и был признан подходящим для ССО.

Дисперсия массы образца во время процедуры заполнения не говорит о неоднородности. Для расчета дисперсии между единицами были взяты данные по оцениванию однородности из предыдущих примеров по сертификации. Проанализировано двадцать ампул по три раза каждая в течение двух дней. Результаты за два дня объединены, и по данным, сгруппированным по ампулам, выполнен ANOVA. Подсчитано стандартное отклонение внутри экземпляров (s_{wb}), между экземплярами (s_{bb}) и влияние аналитической дисперсии на стандартное отклонение между экземплярами (u'_{bb}). Результаты анализа вариаций, включая оценивание дисперсий на различных уровнях, приведены в таблице B.4.

Таблица B.4 – Результаты для свиной почечной ткани

Среднее	67,78 IU/L
MS_{among}	1,76 IU^2/L^2
MS_{within}	1,63 IU^2/L^2
s_r	1,88 %
s_{bb}	0, 22 %
u_{bb}	0,29 %

O'ZSTANDART AGENTLIGA
DAVLAT
AXBOROT TEXNOLOGIYALARI
JORIY ETISH BOSHQARMASHVA

Стандартное отклонение между экземплярами рассчитывается по формуле

$$s_{bb}^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0} = \frac{1,76 - 1,63}{6} = 0,0217,$$

которая приводит к оценке для s_{bb} 0,147 IU/L, эквивалентного 0,22 %. (отн.). Каждая группа составляется из двух трехразовых измерений, средние значения которых $n = n_o = 6$. Стандартное отклонение повторяемости можно рассчитать исходя из M_{within}.

Используя уравнение, приведенное в 7.9, можно получить оценку межэкземплярного стандартного отклонения, которая отражает относительно большое значение стандартного отклонения повторяемости:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{v_{MS_{within}}}} = \sqrt{\frac{1,63}{6}} \sqrt{\frac{2}{100}} = 0,196 \text{ IU/L}$$

Оцененная межэкземплярная дисперсия (s_{bb}) оказалась меньше, чем влияние стандартного отклонения повторяемости (s_r) на s_{bb}, которое было оценено как 0,196 IU/L и впоследствии использовано как верхний предел для межэкземплярной дисперсии.

B.5 Исследование стабильности

Исследованию стабильности подвергался разрабатываемый СО хрома в почве. Экспериментальные данные представлены в таблице B.5.

Таблица B.5 – Данные стабильности для хрома в почве

Время (месяцы)	**Содержание Cr** (mg/kg)
0	97, 76
12	101,23
24	102,14
36	97,72

Так как физическая или химическая модель, которая реально описывала бы механизм деградации, для этого СО отсутствует, то в качестве эмпирической модели используется прямая линия. Фактически для данного значения параметра (содержания хрома) в данной матрице (почве) ожидается, что отрезок прямой

$$b_0 = \overline{Y} - b_1 \overline{X} = 99,7125 - (0,006583 \times 18) = 99,594$$

(в границах неопределенности) равен значению, полученному при определении характеристик, тогда как наклон незначительно отличается от нуля.

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y})}{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2} = \frac{4,74}{720} = 0,006583,$$

где: $\overline{Y} = 99,7125$ и $\overline{X} = 18$

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

Отрезок рассчитывается по формуле

$$b_0 = \overline{Y} - b_1 \overline{X} = 99,7125 - (0,006583 \times 18) = 99,594$$

Стандартное отклонение точек от линии можно рассчитать по формуле

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2} = \frac{15,947}{2} = 7,973$$

Извлекая квадратный корень, получаем s = 2,8237 ppm (mg/kg), а неопределенность, связанная с наклоном, может быть определена по уравнению

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}} = \frac{2,8237}{\sqrt{720}} = 0,105233$$

t-критерий Стьюдента для $n - 2$ степеней свободы, и p = 0,95 (95 % уровень доверия) равен 4,30.

Так как $|b_1| < t_{0,95,n-2} \cdot s(b_1)$, наклон незначительный. Вследствие этого нестабильность не наблюдается.

Альтернативный метод – оценка полученных для регрессии показателей дисперсионного анализа. В таблице В.6 представлены результаты дисперсионного анализа.

Таблица В.6 – Показатели дисперсионного анализа для линейной регрессии данных стабильности хрома в почве

	Степени свободы	*SS*	*MS*	*F*	*P*
Регрессия	1	0,031205	0,031205	0,003914	0,956
Остаточная	2	15,947	7,9733		
Полная	3	15,978			

p-значение показывает, что регрессия недостаточна (она становится достаточной для доверительного уровня, например 95 % для $p < 0,05$).

Используя метод, приведенный в 8.5, определяем составляющую неопределенности из-за долговременной стабильности:

$$u_{lts} = s_b \cdot t = 0,105233 \text{x} 36 = 3,78 \text{ ppm (mg/kg)}$$

для срока действия t = 36 месяцев. Ограничивающим фактором в этом примере являются относительно слабые данные стабильности. Чистый эффект нестабильности хрома в почве ожидается существенно меньше.

В.6 Определение характеристик с использованием дисперсионного анализа

Следующий пример рассматривается на основании результатов определения характеристики CO гамма-глютамилтрансферазы (GGT) стандартным мето-

O'ZBEKISTON MILLIY STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATI VA MUVOFIQLASHTIRISH AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI JORIY ETISH BOSHQARMASI

дом IFCC при температуре 37 °C. Сертификация была основана на согласовании результатов, полученных в различных лабораториях, которые использовали одинаковые стандартные операционные методы (SOP) для измерения каталитической концентрации при 37 °C. Каждый участник получил по семь флаконов лиофилизированного материала GGT вместе с образцами для внутреннего контроля качества, SOP, методику разбавления концентрата и листы данных для отчетных результатов и требуемой информации. Три флакона с концентратом разбавлялись в течение каждых двух дней, было выполнено одно измерение каталитической концентрации GGT в каждом флаконе в день разбавления концентрата. Флаконы с промышленными растворами для калибровки предоставлялись вместе с ССО для того, чтобы получить независимые средние значения оценки качества.

Прослеживаемость измерения массы, объемного анализа и измерения температуры была продемонстрирована и документирована. Прослеживаемость спектрометрии была подтверждена с помощью сертифицированных растворов бихромата калия.

Было заранее решено, что межлабораторное относительное стандартное отклонение, которое превышает 2,5 %, неприемлемо в измерениях при сертификации. Результаты одной лаборатории превышают этот предел. Так как результаты этой лаборатории имели смещение в отношении материалов контроля качества, ее данные не использовались. В таблице В.7 приводятся индивидуальные результаты и средние значения шести измерений, стандартные отклонения ***SD*** и относительные стандартные отклонения ***RSD*** по 12 лабораториям (результаты округлены до десятичного разряда).

Таблица В.7 – Данные определения характеристик при межлабораторном исследовании для GGT

Лаборатория	**Результаты экспериментов, IU/L**						**Среднее IU/L**	***SD*** **IU/L**	***RSD*** **%**
Лаб 01	118,1	118,9	119,0	118,1	118,1	119,2	118,6	0,5	0,4
Лаб 07	112,6	112,6	110,6	114,0	114,0	114,0	113,0	1,3	1,2
Лаб 08	111,9	113,7	110,3	112,4	113,0	110,9	112,0	1,3	1,1
Лаб 08	111,1	111,4	115,1	109,3	111,0	109,7	111,0	2,1	1,8
Лаб 09	113,0	115,0	112,6	112,6	113,7	113,1	113,3	0,9	0,8
Лаб 10	113,3	112,4	113,8	110,2	112,5	114,4	112,8	1,5	1,3
Лаб 11	114,0	115,3	114,9	113,7	114,3	112,8	114,2	0,9	0,8
Лаб 12	116,8	116,9	117,4	116,7	117,0	116,6	116,9	0,3	0,2
Лаб 13	112,6	113,0	113,7	111,7	113,6	111,0	112,6	1,1	1,0
Лаб 14	114,9	115,5	114,5	115,5	115,5	115,4	115,3	0,5	0,4
Лаб 15	117,1	118,6	117,9	116,4	117,7	118,4	117,7	0,8	0,7
Лаб 16	113,9	112,5	111,0	111,1	110,8	112,4	112,0	1,2	1,1

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATI VA MUVOFIQLASHTIRISH
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

При использовании однофакторного ANOVA получены результаты, приведенные в таблице В.8.

Таблица В.8 – Результаты однофакторного ANOVA из данных таблицы В.7

Источник расхождений	*SS*	Степени свободы	*MS*
Между группами	388,64	11	35,33
Внутри групп	76,45	60	1,27
Общий	465,09	71	

Общее среднее рассчитывается по уравнению:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{p} n_i} \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} = \frac{1}{12 \cdot 6} 8216,9 = \frac{8216,9}{72} = 114,12 \text{ IU/L}$$

Так как набор данных скомплектован (каждая группа содержит $n = 6$ результатов), общее среднее можно также подсчитать как среднее из средних:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{p} \bar{x}_i = \frac{1}{12} 1369,5 = 114,12 \text{ IU/L}$$

Неопределённость, связанная с совокупным средним, равна

$$u(\bar{\bar{x}}) = \sqrt{\frac{s_L^2}{p} + \frac{s_r^2}{n \cdot p}} = \sqrt{\frac{5,68}{12} + \frac{1,27}{72}} \sqrt{0,49} = 0,70 \text{ IU/L}$$

установлено, что

$$s_r^2 = MS_{within} = 1,27$$

и $$s_L^2 = \frac{MS_{among} - MS_{within}}{n_0} = \frac{35,33 - 1,27}{6} = 5,68$$

В.7 Определение характеристик с использованием средневзвешенного значения

Для оценки неопределенности измерений, связанной с их результатами, были опрошены лаборатории, участвующие в определении характеристик ССО. Прослеживаемость результатов была проверена с помощью раствора, содержащего известное количество хрома, и контрольного образца, имеющего достаточно характеристик для проверки выполнения, например, предварительной обработки образца. Применяя данные средства, изготовитель СО оценил, демонстрируют ли участвующие лаборатории достаточный контроль методов измерения. Результаты определения характеристик приведены в таблице В.9. Результаты приводятся во втором столбце (x_i), связанные с ними стандартные неопределенности (u_i) – в третьем столбце таблицы В.9. На основании оценки данных по контрольным образцам было принято (и установлено), что неопределенность досто-

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORAT VA MUVOFIQLASHTIRISH AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI JORIY ETISH BOSHQARMASI

верна. В случае, если неопределенность недостоверна, взвешивание данных на основе способа, описанного здесь, не может быть выполнено.

Таблица В.9 – Результаты определения характеристик для хрома в почве

Значения, ppm (mg/kg) (сухой)

Лаборатория	x_i	u_i	Вес, w'_i	Окончательный вес, w_i
1	135	12	0,00694	0,0375
2	122	8	0,01563	0,0845
3	123	9	0,01235	0,0667
4	117	8	0,01563	0,0845
5	102	8	0,01563	0,0845
6	120	10	0,01000	0,0541
7	121	8	0,01563	0,0845
8	124	12	0,00694	0,0375
9	114	8	0,01563	0,0845
10	133	8	0,01563	0,0845
11	124	12	0,00694	0,0375
12	131	8	0,01563	0,0845
13	131	11	0,00826	0,0447
14	123	13	0,00592	0,0320
15	121	11	0,00826	0,0447
16	123	10	0,01000	0,0541

Значения w′ были получены по уравнению

$$w' = \frac{1}{u^2}$$

Для того чтобы приписать вес измеренному значению, вес w′ был разделен на их сумму, и был получен окончательный вес:

$$w = \frac{w'}{\sum_{i=1}^{p} w'_i}$$

Этот вес представлен в последнем столбце таблицы В.9. Среднее значение получено по уравнению

$$\bar{x} = \sum w_i x_i = 121,9 \text{ ppm (mg/kg)}$$

Стандартная неопределенность рассчитывается по уравнению

$$u(\bar{x}) = u_{char} = \sqrt{\sum w_i^2 u^2(x_i)} = 2,3 \text{ ppm (mg/kg)}$$

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

Библиография

[1] Международный стандарт ISO 5725-1 — Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions
(*ГОСТ ИСО 5725-1-2003*) (*Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения*)

[2] Международный стандарт ISO 5725-2 — Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
(*ГОСТ ИСО 5725-2-2003*) (*Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений*)

[3] Международный стандарт ISO 5725-3 — Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 3.Intermediate measures of the precision of a standard measurement method
(*ГОСТ ИСО 5725-3-2003*) (*Точность(правильность и прецизионность) методов и результатовизмерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений*)

[4] Международный стандарт ISO 5725-4 — Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4. Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method
(*ГОСТ ИСО 5725-4-2003*) (*Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений*)

[5] Международный стандарт ISO 5725-5 — Accuracy (trueness and precision) of measurement me-thods and results. Part 5. Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method
(*ГОСТ ИСО 5725-5-2003*) (*Точность (правильность и прецизионность) мето дов и результатовизмерений. Часть 5. Аль терна тивные методы определения прецизионности стандартного метода измерений*)

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT, M. MUOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

	Международный стандарт ISO 5725-6 (*ГОСТ ИСО 5725-6-2003*)	Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values (*Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике*)
[7]	ISO Guide 31 (*Руководство ISO 31*)	Contents of certificates of reference materials (*Стандартные образцы. Содержание сертификатов*)
[8]	ISO Guide 32 (*Руководство ISO 32*)	Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials (*Калибровка в аналитической химии с использованием аттестованных стандартных образцов*)
[9]	ISO Guide 33 (Руководство ISO 33)	Uses of certified reference materials (Использование сертифицированных стандартных образцов)
[10]	ISO Guide 34 (*Руководство ISO 34*)	General requirements for the competence of reference material producers (*Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов*)

[11] European Commission, «Guidelines for the production and certification of BCR reference materials. Part A: Guide to proposers of reference materials projects», Doc. BCR/01/97, Brussels (B), 1 September 1997 (*Европейская комиссия «Руководящие принципы по изготовлению и сертификации стандартных образцов BCR. Часть А: Руководство по разработке проектов стандартных образцов», Док.BCR/01/97, Брюссель (Б), 1 сентября 1997 г.*)

[12] European Commission, «Guidelines for the production and certification of BCR reference materials », Doc.BCR/48/93, Brussels (B), 15 December 1994 (*Европейская комиссия «Руководящие принципы по изготовлению и сертификации стандартных образцов BCR», Док. BCR/48/93, Брюссель (В), 15 декабря 1994 г.*)

[13] Lamberty, A., Schimmel, H., Pauwels, J., «The study of the stability of reference materials by isochronous measurements», Fresenius J. Anal. Chemistry, 360 (1997), pp. 359 – 361 (*Ламберти А., Шиммел Х., Паувелс Дж. «Исследование стабильности стандартных образцов при использовании изохронного метода измерения», Фресениус Дж., Аналитическая химия, 360 (1997),с. 359 – 361*)

O'ZSTANDART AGENTLIGA STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

[14] International Laboratory Accreditation Cooperation, «ILAC G12 Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Materials Producers», ILAC, 2000 (*Международное организация по аккредитации лабораторий, «ИЛАК G12 Руководящие принципы требований к компетентности изготовителей стандартных образцов», ИЛАК, 2000*)

[15] Ellison, S.L.R, Rosslein, M., Williams, A. (eds.), «Eurachem/Citac Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement», LGC, London, 2000 (*Эллисон С.Л.Р., Росселин М., Вильямс А. (ред.) «Руководство Еврахим/Ситак. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», LGC, Лондон, 2000*)

[16] Griepink, B., Maier, E., Muntau, H., Wells, D.E., «The certification of the contents of six chlo- robipbenyls (Nos 28, 52, 101, 118, 153 and 180) in dried sludge. CRM 392», EUR 12823 EN, Luxemburg, 1990 (*Грефинк Б., Майер Э., Мунтау Х., Веллс Д.И. «Сертификация состава шести полихлорбифинилов (ном. 28, 52, 101, 118, 153 и 180) в сухом осадке. CRM 392», EUR 12823 EN, Люксембург, 1990*)

[17] Rice, J.A., «Mathematical statistics and data analysis», 2nd edition, Duxbury Press, Belmont CA, 1995, chapters 3 and 4 (*Райс Дж.А., «Математическая статистика и анализ данных», 2-я редакция, Даксбури Пресс, Белмонт СА, 1995, главы 3 и 4*)

[18] Van Der Veen, A.M.H., Linsinger.T.P.J, Lamberty, A., Pauwels, J., «Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 4. Characterization and certification», Accreditation and Quality Assurance, 6 (2001), pp. 290 – 294 (Ван Дер Вин А.М.Х, Линсингер Т.П.Дж., Ламберти А., Паувелс Дж. «Расчет неопределенности при сертификации стандартных образцов. 4. Определение характеристик и сертификация», Аккредитация и обеспечение качества, 6 (2001), с. 290 – 294)

[19] Linsinger. T.P.J., Pauwels, J., Van Der Veen, A.M.H., Schimmel, H., Lamberty, A., «Homogeneity and Stability of Reference Materials», Accreditation and Quality Assurance, 6 (2001), p. 20 – 25. (Линсингер Т.П.Дж., Паувелс Дж., Ван Дер Вин А.М.Х., Шиммел Х., Ламберти А. «Однородность и стабильность стандартных образцов», Аккредитация и обеспечение качества, 6 (2001), с. 20 – 25)

[20] Van Der Veen, A.M.H., Pauwels, J., «Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1. Principles of analysis of variance», Accreditation and Quality Assurance, 5 (2000), p. 464 – 469 (Ван Дер Вин А.М.Х., Паувелс Дж. «Расчет неопределенности при сертификации стандартных образцов. 1. Принципы дисперсионного анализа «Аккредитация и обеспечение качества, 5 (2000), с. 464 – 469)

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORAT VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

[21] Sokal, R.R., Rohlf, F.J. «Biometry», 3rd edition, Freeman, New York, 1995 (Сокал Р.Р., Рохл Ф.Дж. «Биометрия», 3-я редакция, Freeman, Нью-Йорк, 1995)

[22] Van Der Veen, A.M.H., Linsinger, T.P.J, Pauwels, J., «Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study», Accreditation and Quality Assurance, 6 (2001), p. 26 – 30 (Ван Дер Вин А.М.Х., Линсингер Т.П.Дж., Паувелс Дж. «Расчет неопределенности при сертификации стандартных образцов. 2. Исследование однородности», Аккредитация и обеспечение качества, 6 (2001), с. 26 – 30)

[23] Van Der Veen, A.M.H., Linsinger, T.P.J., Lamberty, A., Pauwels, J., «Uncertainty calculati -ons in the certification of reference materials. 3. Stability study», Accreditation and Quality Assurance, 6 (2001), p. 257 – 263 (Ван Дер Вин А.М.Х., Линсингер Т.П.Дж., Ламберти А., Паувелс Дж. «Расчет неопределенности при сертификации стандартных образцов. 2. Исследование стабильности», Аккредитация и обеспечение качества, 6 (2001), с. 257 – 263)

[24] Draper, N.R., Smith, H., «Applied regression analysis», 2nd edition, J. Wiley and Sons, New York, 1981, chapter 1 (Дрэйпер Н.Р., Смит Г. «Практическое применение регрессионного анализа», 2-я редакция, Дж. Уайли и сыновья, Нью-Йорк, 1981, глава 1)

[25] Linsinger, T.P.J., Pauwels, J., Lamberty, A., Schimmel, H., Van der Veen, A.M.H., Siekmann, L., «Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs», Fresenius J., Anal. Chem., 370 (2001), pp. 183 – 188 (Линсингер Т.П.Дж., Паувелс Дж., Ламберти А., Шиммел Х., Ван Дер Ви А.М.Х., Секманн Л. «Оценивание неопределенности при исследовании стабильности матричных ССО», Фресениус Дж.,Аналит. химия, 370

[26] Buck, R.P., Rondini, S., Covington, A.K., Baucke, F.G.K., Brett, CMA, Camoes, M.F., Milton, M.J.T., Mussini, T., Naumann, R., Pratt, K.W., Spitzer, P., Wilson, G.S., «Measurement of pH. Definition, standards and procedures», IUPAC Recommendations 2002, Pure Appl. Chem., 74 (2002), pp. 2169 – 2200 (Бук Р.П., Рондини С., Ковингтон А.К., Бак Ф.Г.К., Бретт К.М.А. и др. «Измерение pH. Определение, стандарты и процедуры», ИЮПАК Рекомендации 2002, Теоретическая и прикладная химия, 74 (2002), с. 2169 – 2200)

[27] King, B., «Metrology and analytical chemistry: bridging the cultural gap», Metrologia, 34 (1997), p. 41 – 47 (Кинг Б. «Метрология и аналитическая химия», Метрология, 34 (1997), с. 41 – 47)

O'ZSTANDART AGENTLIGA STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

[28] Schiller, S.B., «Statistical aspects of the certification of chemical batch SRMs», NIST Special Publication 260-125, Gaithersburg MD, July 1996 (Шиллер С.Б. «Статистические аспекты сертификации партии химических ССО», NIST, Специальное издание 260-125, Гайзерсбург МД, июль 1996 г.)

[29] Minutes from the fifth meeting (February 1998) of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Sevres, France (1988) (Протокол пятого собрания (февраль 1998) консультативного комитета по количеству материала (CCQM) Международного бюро мер и весов (BIPM), Sevres, Франция (1988))

[30] May, W., Parris, R., Beck, C., Fassett, J., Greenberg, R., Guenther, F., Kramer, G., Wise, S., Gills, T., Colbert, J., Gettings, R., MacDonald, B., «Definition and terms and modes used at NIST for valueassignment of reference materials for chemical measurements», NIST Special Publication 260-136, Gaithersburg MD, January 2000 (Мэй В., Пэррис Р., Бэк К. и др. «Определения, термины и модели, применяемые в NIST для приписывания значений стандартным образцам для химических измерений», Специальное издание NIST 260-136, Гайзерсбург МД, январь 2000 г.)

[31] Kaarls, R., Quinn, T.J., «The Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere: a brief review of its origin and present activities», Metrologia, 34 (1997), pp. 1 – 5 (Карлс Р., Кваинн Т.Дж. «Консультативный комитет по количеству материала: краткий обзор его происхождения и современной деятельности», Метрология, 34 (1997), с. 1 – 5)

[32] Alink, A., Van Der Veen, A.M.H., «Uncertainty calculations for the preparation of primary gas mixtures. 1. Gravimetry», Metrologia, 37 (2000), p. 641 – 650 (Алинк А., Ван Дер Вин А.М.Х. «Вычисление неопределенностей при приготовлении первичных газовых смесей. 1. Гравиметрия», Метрология, 37 (2000), с. 641 – 650)

[33] Blaine, R.L., Schoff, C.K. (eds.), «Purity Determinations by Thermal Methods», ASTM STP 838, ASTM, Philadelphia, 1984 (Блэин Р.Л., Шофф С.К. (ред.) «Определение чистоты тепловыми методами», ASTM STP 838, ASTM, Филадельфия, 1984)

[34] Pauwels, J., Lamberty, A., Schimmel, H., «The determination of the uncertainty of reference materials certified by laboratory intercomparison», Accreditation and Quality Assurance, 3 (1998) pp. 180 – 184 (Паувелс Дж., Ламберти А., Шиммел Х., «Определение неопределен-ности стандартных образцов, сертифицированных с использованием межлабораторного сличения», Аккредитация и обеспечение качества, 3 (1998), стр. 180 – 184)

[35] ISO 6142:2001 Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures. Gravimet-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH DAVLAT
NAZORATI XIZMATLARINI
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

ric method
(*ИСО 6142:2001 Анализ газов. Приготовление калибровочных газовых смесей. Гравиметрический метод)*

[36] Guenther, F.R., Dorko, W.D., Miller, W.R., Rhoderick, G.C., «The NIST Traceable Reference Material Program for gas standards», NIST Special Publication 260-126, Gaithersburg, MD, July 1996 (Гвенсер Ф.Р., Дорко В.Д., Миллер В.Р., Родерик Г.С. «Программа NIST прослеживаемых стандартных образцов для эталонов газов», Специальное издание NIST 260-126, Гайзерсбург MD, июль 1996 г.)

[37] ISO 6143:2001 Gas analysis. Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. Comparison methods (ИСО 6143:2001 Анализ газов. Методы сравнения для определения и проверки состава калибровочных газовых смесей)

[38] Van Der Veen, A.M.H., «Determination of the certified value of a reference material appreciating the uncertainty statements obtained in the collaborative study», in Ciarlini P., Cox M.G., Filipe E., Pavese F., Richter D., «Advanced Mathematical and Computational Tools in Metrology, V», World Scientific, Singapore, 2000, pp. 326 – 340 (Ван Дер Вин А.М.Х. «Определение сертифицированного значения стандартного образца с оцениванием неопределенности, полученной при совместном исследовании», Сарлини П., Кокс М.Г., Филипп Э. и др. «Передовые математические и компьютерные средства в метрологии, V», Мировая наука, Сингапур, 2000, с. 326 – 340

[39] Nielsen, L., «Evaluation of measurement intercomparisons by the method of least squares», Technical Report CCEM WGKC 00-13, CCEM Working Group on Key Comparisons, 2000 (Нильсен Л. «Оценивание взаимных сличений при измерении методом наименьших квадратов», Технический отчет CCEM WGKC 00-13, CCEM Рабочая группа по ключевым сличениям, 2000)

[40] Cox, M.G., Forbes, A.B., Harris, P.M., «SSfM Best Practice Guide 4. Discrete modelling», Centre for Mathematics and Scientific Computing, NPL, Teddington (UK), Version 1.1, March 2002 (Кокс М.Г., Форбс А.Б., Харрис П.М. «SSfM руководство по наилучшей практике 4. Неопределенность и статистическое моделирование», Центр математики и вычислительной техники, NPL, Тедингтон (Великобритания), версия 1.1, март 2002 г.)

[41] Cox, M.G., Dainton, M.P., Harris, P.M., «SSfM Best Practice Guide 6. Uncertainty and statistical modelling», Centre for Mathematics and Scientific Computing, NPL, Teddington (UK), March 2001 (Кокс М.Г., Дантон М.П., Харрис П.М. «SSfM руководство по наилучшей практике 6. Неопределенность и статистическое моделирование», Центр математики и вычисли-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARI

тельной техники, NPL, Тедингтон (Великобритания), март 2001 г.)

[42] Cox, M.G., «A discussion of approaches for determining a reference value in the analysis of keycomparison data», CISE 42/99, Centre for Mathematics and Scientific Computing, NPL, Teddington (UK), October 1999 (Кокс М.Г., «Обсуждение методов определения стандартного значения при анализе данных ключевых сличений», CISE 42/99, Центр математики и вычислительной техники, NPL, Тедингтон (Великобритания), октябрь 1999 г.)

[43] Levenson, M.S., Banks, D.L., Eberhardt, K.R., Gill, L.M., Guthrie, W.F., Liu, H.K., Vangel, M.G., Yen, J.H., Zhang, N.F., «An approach to combining results from multiple methods motivated by the ISO GUM», J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 105 (2000), pp. 571 – 579 (Левенсон М.С., Банкс Д.Л., Эберхардт К.Р., Гилл Л.М., Гузри В.Ф., Лю Х.К., Вэнгел М.Г. и др. «Способ суммирования результатов, полученных несколькими методами, с применением ISO GUM», Национальный исследовательский институт стандартных технологий, 105 (2000), стр. 571 – 579)

[44] John, P.W.M., «Statistical design and analysis of experiments», New York, NY, Macmillan, 1971, p. 76 (Джон П.В.М. «Статистическая модель и анализ экспериментов», Нью-Йорк, NY, Макмиллан, 1971, стр. 76)

[45] Searle, S.R., «Linear models», New York, NY, John Wiley, 1971 (Сирл С.Р. «Линейные модели», Нью-Йорк, NY, Джон Вилей, 1971)

[46] Linsinger, T., Kristiansen, N., Schimmel, H., Pauwels, J. et al. (2000). «Catalytic Concentrati-on of γ-Glutamyltransferase (GGT) determined by the IFCC-Method at 37 °C». IRMM/IFCC-452, EUR19577EN (Линсингер Т., Кристиансен Н., Шимелл Х, Паувелс Дж., и др. (2000). «Каталитическая концентрация гамма-глютамилтрансферазы (GGT), определенная методом IFCC при 37 °C ». IRMM/IFCC-452, EUR 19577 EN)

[47] Schiele, F., Siest, G., Moss, D.W., Colinet, E. «The certification of the catalytic concentration of gammaglutamyltransferase in a reconstituted lyophilized material (CRM 319)», 1986; CEC Report EUR 10628 EN (Скел Ф., Сиест Г., Мосс Д.В., Колинет Е. «Сертификация каталитической концентрации гамма-глютамилтрансферазы в восстановленном лиофилизованном материале (CRM 319)», 1986; CEC Отчет EUR 10628 EN)

O'ZSTANDART AGENTLIGI
...DARTLASHTIRISH DAVLAT
...HRAT B...TLASHTIRISHNI
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
JORIY ETISH BOSHQARMASI

УДК 539:006.82:006.352 ОКС 03.120.20; 03.120.20; 17.040.30

Ключевые слова: стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов, принципы сертификации, статистические принципы, сертифицированные стандартные образцы, характеристики стандартных образцов, оценка неопределенности

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI

И.о. директора НИИСМС
канд. техн. наук К.О. Утаев

Зам. директора по науке
доктор техн. наук Н.Ш. Муминов

Руководитель проекта КАЗ – 028
доктор техн. наук В.Б. Латипов

Зав. Центром СО и МВИ количеств.
химич. анализа, ведущий научный
сотрудник, канд. хим. наук Л.П. Ким

Старший научный сотрудник Г.А. Газиев

Нормоконтролер А.В. Мазина

O'ZSTANDART AGENTLIGA
STANDARTLASHTIRISH, DAVLAT
NAZORAT, NUVOFIQLASHTIRISH VA
AXBOROT TEXNOLOGIYALARINI
TOPIY ETISH BOSHQARMASI

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к проекту O'z DSt - «ГСИ РУз. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации» (ISO GUIDE 35:2006, IDT).

1 Основание для разработки стандарта

Стандарт разработан во исполнении плана научно-исследовательских работ по НТП КА-028 «Исследование и совершенствование национальной нормативной базы измерений и испытаний».

Разработанный стандарт идентичен руководству ISO GUIDE 35:2006 «Reference materials. General and statistical principles for certification».

2 Цель и задачи разработки документа

Стандарт разработан в целях развития нормативной базы Государственной системы обеспечения единства измерений Республики Узбекистан и гармонизации национальных требований с положениями международных документов в области стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Задачи разработки документа – совершенствование и поддержание единства измерений в деятельности по изготовлению, аттестации и сертификации стандартных образцов.

3 Характеристика объекта стандартизации

Разработка данного стандарта определяется необходимостью внедрения в метрологическую практику Узбекистана широко применяемого в мировой деятельности по аттестации стандартных образцов международного Руководства ISO Guide 35:2006 «Reference materials. General and statistical principles for certification» (Руководство ISO 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации»).

Стандарт устанавливает статистические принципы, применяемые при разработке достоверных методов характеризации стандартных образцов, включая оценивание неопределенности и установление их прослеживаемости. Стандартные образцы, изготовленные с учетом всех этапов, описанных в настоящем документе, обычно сопровождаются сертификатом и называются сертифицированными стандартными образцами (ССО).

4 Введение стандарта

Предполагаемый срок введения стандарта в действие 01.01.2014 г.

5 Сведения о рассылке на отзыв

Проект O'z DSt - на отзывы не рассылался, поскольку является идентичным текстом международного Руководства ISO Guide 35:2006.

Зам. директора НИИСМС Н.Ш. Муминов

Ведущ. науч. сотрудник,
Зав. Центром СО и МВИ,
колич. химический анализ Л. П. Ким