СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья
УДК 53.089.68:519.2
https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-65-75

Об оценке стабильности стандартных образцов

П. В. Мигаль[1] ✉, Е. П. Собина[1], П. М. Аронов[1], О. Н. Кремлева[1], В. В. Студенок[1], В. А. Фирсанов[1], С. В. Медведевских[2]

[1] УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия
✉ mig@uniim.ru

[2] ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация: В настоящей работе приведены сравнительные характеристики отечественного и международного подходов по оценке нестабильности стандартных образцов, описаны предполагаемые изменения в Р 50.2.031-2003. Предложен математический аппарат и алгоритм действий для оценки стандартной неопределенности от нестабильности и срока годности стандартного образца. Рассмотрены подходы к оцениванию неопределенности от нестабильности в случаях отсутствия и наличия значимого тренда аттестованной характеристики стандартного образца во времени. Показано, что существует обоснование минимального количества измерений для исследования стабильности стандартного образца. Установлено, что сглаживание результатов измерений при оценке стабильности стандартного образца приводит к назначению завышенного срока годности.

Ключевые слова: стандартная неопределенность от нестабильности, стандартный образец

Используемые сокращения: СО – стандартный образец; СКО – среднее квадратическое отклонение; $X(\tau)$ – зависимость аттестованного значения от времени; a – угловой коэффициент линейного уравнения $X(\tau)$; τ – момент времени при хранении СО; X_0 – аттестованное значение (в момент времени $\tau_0 \quad X(\tau_0) = X_0$); $\hat{X}_n$ – результат определения аттестуемой характеристики СО в n-й момент времени; $\hat{X}(\tau_n)$ – прогнозируемое значение по оцененным параметрам линейной модели $(\hat{a}, \hat{X}_0)$; N – количество результатов измерений, полученных за время исследования стабильности СО ($n = 0, 1, .., N\text{-}1$); S – случайная составляющая погрешности измерений $\hat{X}_n$; Δ_T – целевое значение погрешности от нестабильности СО; $\hat{\Delta}_T$ – найденное значение погрешности от нестабильности СО; $\tau_г$ – целевое значение срока годности СО; $\hat{\tau}_г$ – найденное значение срока годности СО; $S(\varepsilon)$ – оценка СКО остатков регрессии; $S(\hat{X}(\tau))$ – оценка СКО линии регрессии; $t_{p,N\text{-}2}$ – двусторонний коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности p; $S(\tau_г)$ – СКО погрешности от нестабильности; $u(\tau_г)$ – стандартная неопределенность от нестабильности; τ_v – момент времени при ускоренном старении СО; T_0, T_1 – температуры хранения СО в нормальных условиях и при искусственном старении.

Ссылка при цитировании: Об оценке стабильности стандартных образцов / П. В. Мигаль [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 3. С. 65–75. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-65-75

Статья поступила в редакцию 29.12.2022; одобрена после рецензирования 10.02.2023; принята к публикации 25.04.2023.

© Мигаль П. В., Собина Е. П., Аронов П. М., Кремлева О. Н., Студенок В. В., Фирсанов В. А., Медведевских С. В., 2023

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

On the Stability Testing of Reference Materials

Pavel V. Migal[1] ✉, Egor P. Sobina[1], Petr M. Aronov[1], Olga N. Kremleva[1], Valeriya V. Studenok[1], Valeriy A. Firsanov[1], Sergey V. Medvedevskikh[2]

[1]UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia,
✉ sobina_egor@uniim.ru

[2]D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

Abstract: The present article presents comparative characteristics of domestic and international approaches to estimating the instability of reference materials, and describes the proposed changes in R50.2.031-2003. A mathematical apparatus and an algorithm of actions for estimating the standard uncertainty due to instability, and the shelf life of a reference material are proposed. Approaches to estimating the uncertainty due to instability in the cases of absence and presence of a significant trend in the certified characteristic of a reference material over time are considered. It is shown that there is a rationale for the minimum number of measurements to study the stability of a reference material. It has been established that the smoothing of the measurement results when estimating the stability of a reference material leads to the appointment of an overestimated shelf life.

Keywords: standard uncertainty due to instability, reference material

Abbreviations used in the article: RM – reference material; MSE– mean squared error; $X(\tau)$ – dependence of the certified value on time; a – slope of the linear equation $X(\tau)$; τ – time point during RM storage; X_0 – certified value (at time τ_0 $X(\tau_0) = X_0$); $\tilde{X}_n$ – the result of determining the certified characteristics of the RM at the n-th moment of time; $\hat{X}(\tau_n)$ – the predicted value for the estimated parameters of the linear model $(\hat{a}, \hat{X}_0)$; N – the number of measurement results obtained during the study of RM stability ($n = 0, 1, .., N\text{-}1$); S – the random component of measurement error $\tilde{X}_n$; Δ_T – the target error value due to RM instability; $\hat{\Delta}_T$ – the obtained error value due to RM instability; $\tau_т$ – the target shelf life of the RM; $\hat{\tau}_т$ – the obtained value of the shelf life of the RM; $S(\varepsilon)$ – estimation of MSE of residuals; $S(\hat{X}(\tau))$ – estimation of MSE of the regression line; $t_{p,N\text{-}2}$ – two-tailed Student's coefficient for the confidence level p; $S(\tau_т)$ – the MSE error due to instability; $u(\tau_т)$ – standard uncertainty due to instability; τ_v – time point during RM artificial aging; T_0, T_1 – the RM storage temperatures under normal conditions and during artificial aging.

For citation: Migal P. V., Sobina E. P., Aronov P. M., Kremleva O. N., Studenok V. V., Firsanov V. A. et al. On the stability testing of reference materials. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;19(3):65–75. https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-65-75

The article was submitted 29.12.2022; approved after reviewing 10.02.2023; accepted for publication 25.04.2023.

Введение

Стандартные образцы (СО) в большинстве случаев являются средством хранения и передачи единицы физической величины при поверке и калибровке средств измерений состава и свойств веществ, т. е. выполняют функции эталонов. Очевидно, что для передачи единицы величины, хранимой стандартным образцом, необходимо принимать во внимание неопределенность значения этой величины. Одним из источников неопределенности аттестованного значения стандартного образца является его нестабильность во времени. В 2003 г. была разработана рекомендация по оцениванию характеристики стабильности стандартных образцов Р 50.2.031-2003. В настоящее время некоторые подходы, описанные в Р 50.2.031-2003, не вполне согласуются с международной практикой, которая основана на применении подходов, описанных в ISO Guide 35:2017.

Сравнительный анализ

В основе подходов, описанных в Р 50.2.031-2003 и ISO Guide 35:2017, лежит очевидное предположение, которое заключается в том, что аттестованное значение

состава или свойства СО может меняться во времени. Исходя из этого утверждения предлагается, например, линейная модель такого поведения

$$X(\tau) = X_0 + a \cdot \tau, \quad \tau \geq 0, \qquad (1)$$

где X_0 – установленное аттестованное значение СО;

a – угловой коэффициент линейного уравнения;

τ – интервал времени.

Для оценки характеристики погрешности от нестабильности в течение некоторого периода получают N результатов измерений аттестуемой характеристики $\tilde{X}_n$ ($n = 0, 1, .., N\text{-}1$) в моменты времени.

Основное различие математического аппарата в Р 50.2.031-2003 и ISO Guide 35:2017 заключается в том, что в отечественной рекомендации предполагается сглаживание результатов измерений. Коэффициент сглаживания зависит от соотношения случайной составляющей погрешности применяемой методики измерений к пределу допускаемой погрешности исследуемого СО и может принимать значения от 0,1 до 0,3 ($\alpha\ (S/\Delta) \in 0.1 \ldots 0.3$, $S/\Delta \leq 2$). Известно, что любое сглаживание вносит систематическую погрешность и снижает случайную. Вероятно, разработчики Р 50.2.031–2003 ввели такой подход для снижения влияния выбросов, которые могут присутствовать среди результатов измерений и для уменьшения влияния случайной погрешности методики на оценку срока годности СО. При этом применение сглаживания в ряде случаев (например, при $a \to 0$) может привести к колоссальному завышению срока годности.

Для иллюстрации подобного эффекта авторы провели синтетический тест со следующими параметрами: $S/\Delta \approx 1$; $N = 21$; $a \to 0$. Графически результаты оценки срока годности представлены на рис. 1, где видно, что доверительные границы уравнения (1) превышают целевую погрешность от нестабильности на сроке 27 месяцев, в то время как расчет по Р 50.2.031-2003 приводит к сроку годности более 50 месяцев.

Выбор числа измерений

В ISO Guide 35:2017 нет четких критериев выбора продолжительности исследований СО и необходимого количества результатов измерений для оценки стабильности СО (в отличие от Р 50.2.031-2003, где приведены рекомендации по выбору N на основе величины отношения случайной составляющей погрешности применяемой методики измерений к пределу допускаемой погрешности исследуемого СО). Эти рекомендации даны в виде таблицы без пояснения смысла и причин, которые лежат в основе численного значения N.

В результате исследований, направленных на актуализацию Р 50.2.031–2003, авторами было принято решение математически обосновать основные процедуры эксперимента по изучению стабильности СО. Таким образом, установлено

$$S / \Delta_T \leq 2, N > t^2_{p,N-2} \cdot (1 + 3 \cdot \frac{N-1}{N+1}) \cdot \left(\frac{S}{\Delta_T} \right)^2, \qquad (2)$$

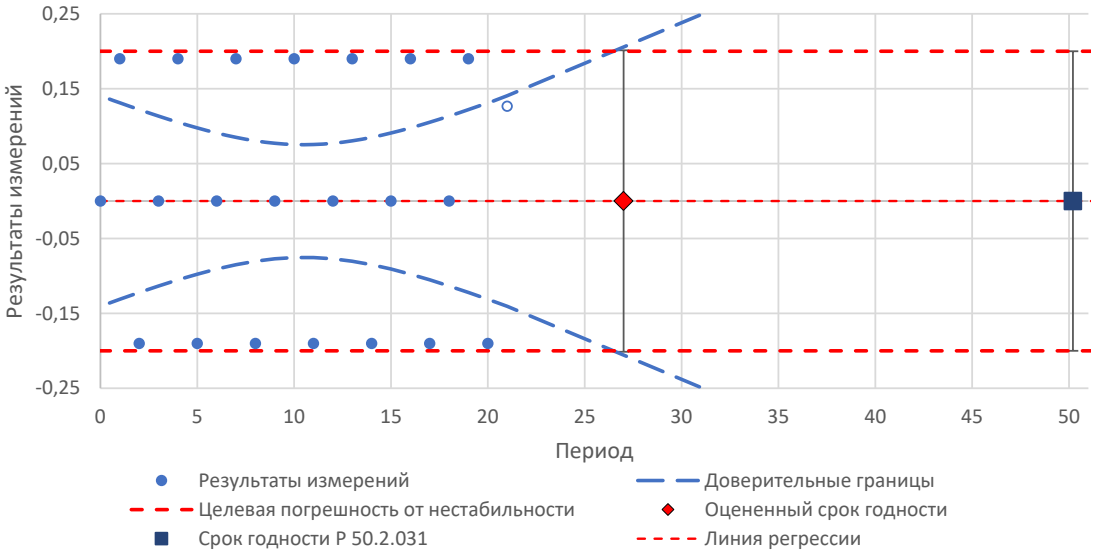

Рис. 1. Графическое представление результатов оценки срока годности СО со следующими параметрами: $S/\Delta \approx 1$; $N = 21$; $a \to 0$

Fig. 1. A graphical representation of the estimation results of the shelf life of the RM with the following parameters: $S/\Delta \approx 1$; $N = 21$; $a \to 0$

где S – случайная составляющая погрешности применяемой методики измерений;

Δ_T – целевое значению погрешности от нестабильности СО;

$t_{p,N-2}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности p.

Смысл условия для N состоит в том, что для стабильных СО ($a = 0$) нестабильность, обнаруживаемая вследствие влияния случайных погрешностей методики измерений, с вероятностью p не превысит целевого значения. По сути, выполнение этого условия обеспечивает нахождение доверительного интервала для регрессии (1) внутри полосы $\pm\hat{\Delta}_T$ по крайней мере на период измерений для выявления нестабильности, а также определения срока годности СО вне этого периода.

Оценка параметров регрессии

Для нахождения описанного доверительного интервала находят оценки параметров линейной модели (1) методом наименьших квадратов:

$$\hat{a} = \frac{\sum_{n=0}^{N-1}(\tilde{X}_n - \overline{X})(\tau_n - \overline{\tau})}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n - \overline{\tau})^2}, \qquad (3)$$

$$\hat{X}_0 = \overline{X} - \hat{a}\cdot\overline{\tau}, \qquad (4)$$

где $\overline{X} = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}\tilde{X}_n$, $\overline{\tau} = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}\tau_n$;

а также статистические оценки среднеквадратических отклонений (СКО) погрешностей измерений и построенной зависимости [1]:

$$S(\varepsilon) = \sqrt{\frac{1}{N-2}\sum_{n=0}^{N-1}(\tilde{X}_n - \hat{X}(\tau_n))^2}, \qquad (5)$$

$$S\left(\hat{X}(\tau)\right) = S(\varepsilon)\cdot\sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(\tau - \overline{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n - \overline{\tau})^2}}. \qquad (6)$$

Очевидно, что аттестованное значение СО на протяжении всего срока годности ($\tau_г$) должно находиться внутри доверительного интервала с учетом прогнозируемого значения аттестуемой характеристики, т. е. должно выполняться неравенство

$$\hat{X}(\tau) - t_{p,N-2}\cdot S(\hat{X}(\tau)) \le X(\tau) \le \hat{X}(\tau) + t_{p,N-2}\cdot S(\hat{X}(\tau)). \qquad (7)$$

Характеристики стабильности СО

На основе вышеизложенного можно оценить характеристики стабильности СО:

а) определить *погрешность от нестабильности* на основании целевого срока годности по формуле

$$\hat{\Delta}_T(\tau_Г) = |\hat{a}|\cdot\tau_Г + t_{p,N-2}\cdot S\left(\hat{X}(\tau_Г)\right), \qquad (8)$$

б) определить *срок годности* ($\hat{\tau}_г$) на основании целевой погрешности от нестабильности (Δ_T) как положительный корень квадратного уравнения относительно $\tau_г$

$$\frac{1}{N} + \frac{(\tau_г - \overline{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n - \overline{\tau})^2} = \frac{(\hat{\Delta}_T - |\hat{a}|\cdot\tau_г)^2}{(t_{p,N-2}\cdot S(\varepsilon))^2}. \qquad (9)$$

Для иллюстрации расчета рассмотрим модифицированный пример из Р 50.2.031–2003. Графически он представлен на рис. 2, где приведены результаты измерений массовой доли сырого жира в течение половины предполагаемого срока годности (24 мес.). На основании этих результатов измерений построена зависимость $X(\tau) = -2{,}6923\cdot10^{-3}\cdot\tau + 8{,}1656$ и оценены доверительные границы $t_{p,N-2}\cdot S\left(\hat{X}(\tau)\right)$ при $p = 0{,}95$.

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для описанного выше примера. Значения искомых параметров округлены до 6-го знака для возможности валидации расчетов по алгоритмам, предложенным в статье.

Из рис. 2 виден смысл формулы (8) – это точка, в которой перестает выполняться неравенство (7), т. е. прогнозируемое аттестованное значение выходит за пределы целевой погрешности от нестабильности с учетом доверительных границ линии регрессии по (6) [2]. Этот подход оправдан, когда погрешность/неопределенность от нестабильности вносит значительный вклад в точность аттестованного значения. Тогда целесообразно пожертвовать сроком годности для обеспечения заданной точности.

С другой стороны, в ряде случаев продолжительный срок годности может превалировать над точностью аттестованного значения и погрешность/неопределенность от нестабильности не скажется на потребительских свойствах СО. Тогда оценить вклад в точность аттестованного значения от нестабильности можно по формуле (9).

Период исследований стабильности

На основании анализа составляющих погрешности от нестабильности (см. (8) и ранее описанные составляющие) можно выделить 2 основных источника:

1-е слагаемое при $a \to 0$ стремится к нулю, а при значимости a может стать основным источником

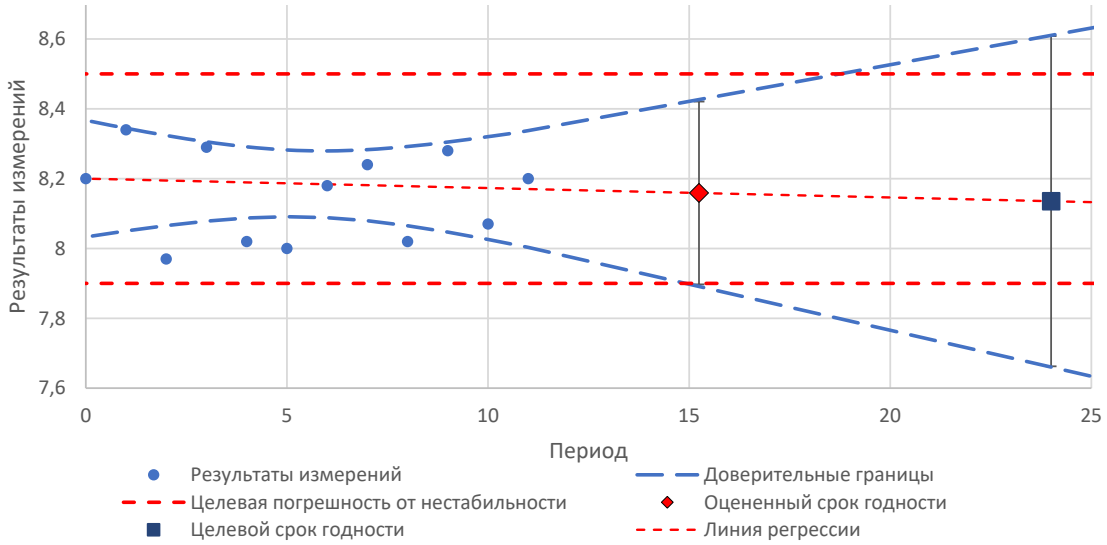

Рис. 2. Пример оценки срока годности и целевой погрешности от нестабильности СО по предложенным алгоритмам
Fig. 2. An example of estimating the shelf life and the target error due to instability of the RM using the proposed algorithms

Таблица 1. Исходные данные и расчеты
Table 1. The initial data and calculations

Исходные данные		Рассчитанные параметры	
Период, мес.	**Результат, %**	**Параметр**	**Значение**
0,00	8,20	СКО погрешностей регрессии $S(\varepsilon)$	0,134408
1,00	8,34	Число степеней свободы N-2	10
2,00	7,97	Коэффициент Стьюдента t	2,23
3,00	8,29	Оценка СКО линии регрессии $S(X)$	0,212235
4,00	8,02	Целевое значение срока годности $\tau_г$	24
5,00	8,00	Доверительные границы погрешности от нестабильности $\hat{\Delta}_T(\tau_г)$	0,535922
6,00	8,18	Стандартная неопределенность от нестабильности $u(\tau_г)$	0,214789
7,00	8,24	Допускаемые границы погрешности от нестабильности Δ_T	0,3
8,00	8,02	Найденное значение срока годности $\hat{\tau}_г$	15,2467
9,00	8,28	Доверительные границы погрешности от нестабильности $\hat{\Delta}_T(\hat{\tau}_г)$	0,3
10,00	8,07	Стандартная неопределенность от нестабильности $u(\hat{\tau}_г)$	0,1186104
11,00	8,20	–	–

погрешности от нестабильности, т. к. в этом случае очевидно изменение свойств/состава материала СО во времени;

2-е слагаемое тем меньше, чем больше величина N и период исследований и чем меньше величина $S(\varepsilon)$, которая характеризует СКО погрешностей регрессии.

Из рис. 1, 2 видно, что доверительный интервал имеет наименьшее значение в середине периода исследований и увеличивается при прогнозировании срока годности.

В этой связи можно действовать следующим образом.

Выбирают первоначальную продолжительность исследований – не менее половины предполагаемого срока годности, оценивают необходимое число N и проводят не менее трех измерений X. С опорой на полученные результаты делают предварительные оценки погрешности от нестабильности на основании целевого срока годности или срока годности на основании целевой погрешности от нестабильности (как описано выше). Измерения повторяют (желательно через равные промежутки времени) до тех пор, пока погрешность от нестабильности или значение срока годности не станут соответствовать установленным требованиям (например, описанным в техническом задании на разработку СО) или до тех пор, когда дальнейшие исследования становятся нецелесообразными (например, обнаруживается нестабильность материала СО, которая не позволит использовать этот материал по целевому назначению).

Примечательно, что при использовании такого подхода становится возможным на ранних этапах исследований скорректировать план эксперимента и оценить характеристики точности от нестабильности СО более корректно.

Другой важной составляющей продолжительности исследований нестабильности является зависимость скорости деградации материала СО от величины внешнего воздействующего фактора. Если такая зависимость имеется, то исследования можно провести в условиях искусственного старения [3]. Продолжительность времени исследования при ускоренном старении материала СО определяется исходя из предполагаемого срока годности экземпляра СО. Когда фактором нестабильности СО является температура хранения СО, период исследования нестабильности СО при ускоренном старении определяют, согласно правилу Вант-Гоффа, по формуле

$$\tau_v = \tau_{\text{г}} / \gamma^{\frac{T_1 - T_0}{10}}, \qquad (10)$$

где τ_v – период исследования нестабильности СО при ускоренном старении;

$\tau_{\text{г}}$ – предполагаемый срок годности СО при температуре хранения;

T_0, T_1 – температура хранения материала СО и температура хранения СО при ускоренном старении;

γ – коэффициент ускорения реакции (принимается равным 2 или оценивается экспериментально).

При использовании ускоренного старения в расчетах значения $\tau_1,\ldots,\tau_{N-1}$ необходимо привести к нормальным используя уравнение

$$\tau_n = \tau_{v,n} \cdot \gamma^{\frac{T_1 - T_0}{10}}. \qquad (11)$$

Исходя из правила Вант-Гоффа для оценки коэффициента γ необходимо определить величины τ_v и $\tau_{\text{г}}$. Для этого необходимо провести эксперимент при разных температурах хранения СО [4]. Выбирают такую T_x, чтобы $T_0 \le T_x \ll T_1$. Тогда

$$\gamma = \left(\frac{\tau_v}{\tau_x} \right)^{10/T_1 - T_x}. \qquad (12)$$

Следует обратить внимание, что T_x может быть равен T_0, а значит, можно совместить классическое и ускоренное исследование стабильности СО для оценки коэффициента ускорения.

По аналогии с описанным выше подходом проводят эксперимент по оцениванию стабильности при T_x и T_1. Выбор продолжительности исследований τ_v при T_1 производят по формуле (10) при $\gamma = 2$. Получают N результатов измерений при T_x и T_1 в течение τ_v. Рассчитывают соответствующие коэффициенты линейной регрессии $\hat{a}_x$ и $\hat{a}_v$ по аналогии с (3).

Вычисление проводят по формуле

$$\gamma = \left(\frac{\hat{a}_v}{\hat{a}_x} \right)^{10/T_1 - T_x}. \qquad (13)$$

Следует обратить внимание на то, что $\hat{a}_x$ может быть незначим (например, по критерию Стьюдента) по результатам эксперимента. Это может быть вызвано недостаточно высоким значением T_x или малой продолжительностью исследований. В такой ситуации целесообразно увеличить значение T_x или τ_v.

Известное значение коэффициента ускорения позволяет более корректно определить характеристики стабильности СО и зачастую помогает еще быстрее исследовать стабильность СО при периодическом выпуске, контроле стабильности последующих партий данного СО или других СО, являющихся аналогами. Например, в [5] описано исследование стабильности СО растворов химических элементов, где было установлено значение $\gamma = 3{,}2$, что позволило значительно уменьшить срок исследований стабильности схожих СО, а также разработать экспрессный способ оценки стабильности новых партий СО того же типа.

Стандартная неопределенность от нестабильности

В зависимости от свойств построенной зависимости аттестованного значения СО от времени возможны

различные варианты преобразования погрешности от нестабильности ($\hat{\Delta}_T(\tau_г)$) в соответствующую стандартную неопределенность. Например, в ISO Guide 35:2017 (п. 8.6, 8.7.4) описан случай, когда наблюдается значимый тренд линейной регрессии, рекомендовано преобразование тренда в стандартную неопределенность и включение, вместе с неопределенностью ожидаемой деградации, в неопределенность приписанного значения (например, с использованием равномерного распределения, если наблюдается линейный тренд). Математический аппарат для описанных рекомендаций в ISO Guide 35:2017 не приведен, но при этом указано, что «полученная неопределенность для зависящего от времени сертифицированного значения может быть применима только к одной стороне интервала в связи с тем, что деградация имеет тенденцию распространяться только в одном направлении, что приводит к ассиметричным неопределенностям».

Авторы не отрицают возможность применения различных вариантов преобразования погрешности от нестабильности в соответствующую стандартную неопределенность. Конкретные варианты должны быть основаны на принципах, изложенных в Руководстве по выражению неопределенности измерений JCGM 100:2008. Однако в предположении равномерного распределения величины, связанной с угловым коэффициентом регрессии, стандартное отклонение погрешности и стандартная неопределенность от нестабильности СО могут быть вычислены по формуле

$$S(\tau_г) = u(\tau_г) = \sqrt{\left(\frac{\hat{a}\cdot\tau_г}{\sqrt{3}}\right)^2 + S\left(\hat{X}(\tau_г)\right)^2}, \quad (14)$$

где $S(\tau_г)$ – стандартное отклонение погрешности от нестабильности;

$u(\tau_г)$ – стандартная неопределенность от нестабильности.

Заключение

В результате проведенной работы по пересмотру Р 50.2.031–2003:

– гармонизированы подходы с международной практикой, описанной в ISO Guide 35:2017;

– приведены алгоритмы оценки стандартного отклонения и стандартной неопределенности от нестабильности аттестуемой характеристики СО;

– устранены технические неточности в алгоритмах и примерах;

– новые алгоритмы позволяют адекватно оценить срок годности СО;

– приведен конкретный алгоритм действий для оценки характеристик стабильности СО;

– даны критерии выбора продолжительности исследований СО и необходимого количества результатов измерений для оценки стабильности СО.

Отдельно можно отметить, что описанные алгоритмы можно применять для исследования как долговременной, так и кратковременной стабильности СО [6].

Приложение 1. Вывод неравенства (2)

Полагают заданным целевое значение погрешности от нестабильности СО $\hat{\Delta}_T$. Тогда из формул (3), (5), (7) следует равенство

$$|a|\cdot\tau_г + t_{p,N-2}\cdot S(\varepsilon)\cdot\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{(\tau_г-\overline{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2}} = \hat{\Delta}_T, \quad (15)$$

а также неравенство

$$t_{p,N-2}\cdot S(\varepsilon)\cdot\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{(\tau_г-\overline{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2}} \le \hat{\Delta}_T. \quad (16)$$

Возводя в квадрат обе части (16), получают

$$t^2_{p,N-2}\cdot\frac{S^2(\varepsilon)}{N}\cdot\left(1+\frac{(\tau_{N-1}-\overline{\tau})^2}{S^2_\tau}\right) \le \hat{\Delta}^2_T, \quad (17)$$

где

$$S^2_\tau = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2. \quad (18)$$

Учитывая, что для срока годности выполняется неравенство $\tau_г > \tau_{N-1}$, из (17) получают

$$t^2_{p,N-2}\cdot\frac{S^2(\varepsilon)}{N}\cdot\left(1+\frac{(\tau_{N-1}-\overline{\tau})2}{S^2_\tau}\right) < \hat{\Delta}^2_T. \quad (19)$$

Если измерения производятся через равные промежутки времени, то есть

$$\tau_n = \Delta\tau\cdot n, \quad n = \overline{0,N-1}, \quad (20)$$

то величины τ и S^2_τ могут быть вычислены аналитически

$$\overline{\tau} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N-1}\tau_n = \Delta\tau\cdot\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N-1}n = \Delta\tau\cdot\frac{N-1}{2}. \quad (21)$$

Отсюда следует, что

$$\overline{\tau} = \Delta\tau\cdot\frac{N-1}{2} \text{ и } \tau_{N-1} - \overline{\tau} = \Delta\tau\cdot\frac{N+1}{2}. \quad (22)$$

Для величины (18) получают

$$S_\tau^2 = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n - \overline{\tau})^2 = \frac{1}{N}\cdot\sum_{n=1}^{N-1}\tau_n^2 - \overline{\tau}^2 = \\ = (\Delta\tau)^2\cdot\frac{1}{N}\cdot\sum_{n=1}^{N-1}n^2 - (\Delta\tau)^2\cdot\left(\frac{N-1}{2}\right). \quad (23)$$

С учетом формулы суммирования квадратов натуральных чисел [7] получают

$$\frac{1}{N}\cdot\sum_{n=1}^{N-1}n^2 = \frac{(N-1)\cdot(2\cdot N-1)}{6} \quad (24)$$

и для величины (23)

$$S_\tau^2 = (\Delta\tau)^2\cdot\frac{N^2-1}{12}. \quad (25)$$

С учетом формул (22) и (25) получают

$$\frac{(\tau_{N-1}-\overline{\tau})^2}{S_\tau^2} = 3\cdot\frac{N-1}{N+1}. \quad (26)$$

Таким образом, для измерений, проводимых через равные промежутки времени, неравенство (19) принимает вид

$$t_{p,N-2}^2\cdot\frac{S^2(\varepsilon)}{N}\cdot\left(1+3\cdot\frac{N-1}{N+1}\right) < \hat{\Delta}_T^2. \quad (27)$$

Из (27) следует, что число измерений N следует выбирать минимальным, для которого выполняется условие (2).

Приложение 2. Квадратное уравнение для определения срока годности СО

Полагают, что известно максимальное допустимое значение погрешности от нестабильности $\hat{\Delta}_T$. Тогда в течение срока годности погрешность от нестабильности не должна превышать максимально допустимое значение $\hat{\Delta}_T(\tau) \le \hat{\Delta}_T$ и вследствие монотонного возрастания функции, описывающей погрешность от нестабильности СО для моментов времени $\tau > \tau_{N-1}$, срок годности определяется как положительный корень квадратного уравнения относительно $\tau_г$

$$\hat{\Delta}_T(\hat{\tau}_г) = \hat{\Delta}_T. \quad (28)$$

Уравнение (8) с учетом формул (3) и (6) приобретает вид

$$|\hat{a}|\cdot\overline{\tau}_г + t_{p,N-2}\cdot S(\varepsilon)\cdot\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{(\tau_г-\overline{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2}} = \hat{\Delta}_T. \quad (29)$$

Перенося первое из слагаемых из левой части в правую и возводя обе части уравнения в квадрат, получают следующее квадратное уравнение

$$\frac{1}{N}+\frac{(\hat{\tau}_г-\overline{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2} = \frac{(\hat{\Delta}_T - |\hat{a}|\cdot\hat{\tau}_г)^2}{(t_{p,N}-2\cdot S(\varepsilon))^2}, \quad (30)$$

тогда $\tau_г$ можно выразить как

$$\hat{\tau}_г = \frac{q+w}{e}, \quad (31)$$

где

$$q = \sqrt{S^2(\varepsilon)\cdot\sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2\cdot N\cdot t_{p,N-2}^2\cdot\left(N\cdot\hat{\Delta}_T\cdot\right.} \\ \overline{\left.\cdot\left[\hat{\Delta}_T - 2\cdot\overline{\tau}\cdot|\hat{a}|\right] + \left[\left(\overline{\tau}^2\cdot N + \sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2\right)\cdot\right.\right.} \\ \left.\left.\overline{\cdot\hat{a}^2 - S^2(\varepsilon)\cdot t_{p,N-2}^2}\right]\right), \quad (32)$$

$$w = S^2(\varepsilon)\cdot\overline{\tau}\cdot N\cdot t_{p,N-2}^2 - \sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2\cdot N\cdot|\hat{a}|\cdot\hat{\Delta}_T, \quad (33)$$

$$e = S^2(\varepsilon)\cdot N\cdot t_{p,N-2}^2 - \sum_{n=0}^{N-1}(\tau_n-\overline{\tau})^2\cdot N\cdot\hat{a}^2. \quad (34)$$

Приложение 3. Файл Microsoft® Excel® «Calc.xlsm» с примером расчета доступен по адресу: https://uniim.ru/calculations/

Благодарности: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Acknowledgments: The research did not receive financial support in the form of a grant from any organization in the public, commercial or non-profit sectors.

Вклад соавторов: Мигаль П. В.– определение замысла и методологии статьи, анализ литературы, обработка экспериментальных данных, работа с текстом статьи; Собина Е. П.– концепция и инициирование исследования, методическая поддержка, общее руководство работами, анализ результатов; Аронов П. М.– анализ математических алгоритмов, проведение математических исследований, описание алгоритмов; Кремлева О. Н.– участие в общем редактировании статьи, методическая поддержка исследований, положенных в основу статьи; Студенок В. В.– редактирование статьи, предоставление экспериментальных данных в примерах для

оценки применимости предложенных моделей и алгоритмов в метрологической практике в области стандартных образцов; Фирсанов В. А.– программирование алгоритмов по обработке экспериментальных данных для оценки стабильности стандартных образцов; Медведевских С. В.– участие в проведении исследовательских работ в части статистической обработки экспериментальных данных.

Contribution of the authors: Migal P. V.– definition of the idea and methodology of the article, analysis of literature, processing of experimental data, work on the text of the article; Sobina E. P.– concept and initiation of the research, methodological support, general management of the work, analysis of the results; Aronov P. M.– analysis of mathematical algorithms, mathematical research, description of algorithms; Kremleva O. N.– participation in the general editing of the article, methodological support for the research underlying the article; Studenok V. V.– editing of the article, providing experimental data for examples to assess the applicability of the proposed models and algorithms in metrological practice in the field of reference materials; Firsanov V. A.– programming of algorithms for processing experimental data to assess the stability of reference materials; Medvedevskikh S. V.– participation in research work in terms of statistical processing of experimental data.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Авторы Медведевских С. В., Собина Е. П., Кремлева О. Н. входят в состав редакционной коллеги журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The authors: Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Kremleva O. N. are members of the Editorial Board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials».

The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Дрейпер Н., Смит Г.* Прикладной регрессионный анализ. В 2 т. Т. 1. М.: Финансы и статистика, 1986. 366 с.
2. *Pauwels J., Lamberty A., Schimmel H.* Quantification of the expected shelf-life of certified reference materials // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1998. Vol. 361. P. 395–399. https://doi.org/10.1007/s002160050913
3. Planning and combining of isochronous stability studies of CRMs / T. P. J. Linsinger [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2004. Vol. 9, № 8. P. 464–472. https://doi.org/10.1007/s00769–004–0818-x
4. *Lamberty A., Schimmel H., Pauwels J.* The study of the stability of reference materials by isochronous measurements. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1998. Vol. 360, № 3. P. 359–361. https://doi.org/10.1007/s002160050711
5. *Мигаль П. В.* Разработка и исследования эталонов сравнения в виде чистых металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) для повышения точности характеризации стандартных образцов растворов химических элементов: дисс. канд. тех. наук. ВНИИМ. СПб. 2019. 133 с.
6. Homogeneity and stability of reference materials / T. P. J. Linsinger [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2001. Vol. 6, № 1. P. 20–25. https://doi.org/10.1007/s007690000261
7. *Абрамович В. С.* Суммы одинаковых степеней натуральных чисел // Квант. 1973. № 5. С. 22–25.

REFERENCES

1. Drejper N., Smit G. Applied regression analysis. In 2 vol. of vol. 1. Moscow: Finansy i statistika; 1986. 366 p. (In Russ.).
2. Pauwels J., Lamberty A., Schimmel H. Quantification of the expected shelf-life of certified reference materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1998;361:395–399. https://doi.org/10.1007/s002160050913
3. Linsinger T. P. J., van der Veen A. M. H., Gawlik B. M., Pauwels J., Lamberty A. Planning and combining of isochronous stability studies of CRMs. *Accreditation and Quality Assurance*. 2004;9(8):464–472. https://doi.org/10.1007/s00769–004–0818-x
4. Lamberty A., Schimmel H., Pauwels J. The study of the stability of reference materials by isochronous measurements. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1998;360(3):359–361. https://doi.org/10.1007/s002160050711
5. Migal P. V. Development and research of reference standards in the form of pure metals (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) to improve the accuracy of characterization of standard samples of solutions of chemical elements [dissertation]. St. Petersburg: D. I. Mendeleyev Institute for Metrology; 2019. 133 p. (In Russ.).

6. 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*. 2001;6(1):20–25. https://doi.org/10.1007/s007690000261
7. Abramovich V. S. Sums of equal powers of natural numbers. *Kvant*. 1973;(5):22–25. (In Russ.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Р 50.2.031-2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности = State system for ensuring the uniformity of measurements. М.: Издательство стандартов, 2004. 12 с.

ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability // ISO. URL. https://www.iso.org/standard/60281.html

JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. First edition. September 2008. Available from: https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5–11cf-3f85–4dcd86f77bd6 [Accessed 15 September 2022].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мигаль Павел Вячеславович – канд. техн. наук, заместитель директора по науке, заведующий лабораторией математического моделирования измерительных процессов и систем, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4
e-mail: mig@uniim.ru
https://orcid.org/0000-0003-1951-9868

Собина Егор Павлович – д-р техн. наук, директор, заведующий лабораторией метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», член-корреспондент Метрологической академии
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: 251@uniim.ru
https://orcid.org/0000-0001-8489-2437

Аронов Петр Михайлович – канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории математического моделирования измерительных процессов и систем, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: AronovPM@uniim.ru

Кремлева Ольга Николаевна – заведующая отделом государственной службы стандартных образцов, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: kremleva77@yandex.ru
https://orcid.org/0000–0002–6003–040X

Студенок Валерия Владимировна – заместитель заведующего отделом государственной службы стандартных образцов, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: studenok@uniim.ru
https://orcid.org/0000-0002-3363-3133

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Pavel V. Migal – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director of the Branch for Science, Head of the Laboratory for Mathematical Modeling of Measuring Processes and Systems, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: mig@uniim.ru
https://orcid.org/0000-0003-1951-9868

Egor P. Sobina – Dr. Sci. (Eng.), Director, UNIIM – Affiliated branch of the D. I. Mendeleyev, Head of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials

4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: sobina_egor @uniim.ru
https://orcid.org/0000-0001-8489-2437

Petr M. Aronov – Cand. Sci. (Phys.-Mat.), Leading Researcher of the Laboratory for Mathematical Modeling of Measuring Processes and Systems, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: AronovPM@uniim.ru

Olga N. Kremleva – Head of the Department of the State Service of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: kremleva77@yandex.ru
https://orcid.org/0000–0002–6003–040X

Valeriya V. Studenok – Deputy Head of the Department of the State Service of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: studenok@uniim.ru
https://orcid.org/0000-0002-3363-3133

Фирсанов Валерий Александрович – ведущий инженер лаборатории математического моделирования измерительных процессов и систем, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: valeryaleks1939@gmail.com

Медведевских Сергей Викторович – канд. техн. наук, руководитель отделения механических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: lab241@uniim.ru
https://orcid.org/0000-0003-3084-1612

Valeriy A. Firsanov – Leading Engineer of the Laboratory for Mathematical Modeling of Measuring Processes And Systems, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: valeryaleks1939@gmail.com

Sergey V. Medvedevskikh – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Mechanical Metrology Department, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: msv@uniim.ru
https://orcid.org/0000.0003.3084.1612