

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

METHODOLOGICAL MATERIALS

Статья поступила в редакцию 20.11.2016,
доработана 20.01.2017

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14

УДК 006.9:53.089.68:(519.242+53.08)

СЛИЧЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ: ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Осинцева Е.В.

Настоящая статья посвящена описанию общих принципов экспериментальных исследований и обработки результатов измерений, проводимых в рамках одного из способов оценивания взаимозаменяемости стандартных образцов – парного сличения стандартных образцов. Целью сличений стандартных образцов являются: а) сравнения степени эквивалентности сличаемых СО для демонстрации возможности получения сопоставимых результатов измерений в испытательных лабораториях стран, применяющих эти СО; б) оценки корреляции результатов измерений, получаемых с применением СО, представленных на сличение, с результатами измерений, полученными с применением СО, аттестованные значения которых установлены с большей точностью, и находящимися выше в иерархии метрологической прослеживаемости, или СО других стран, в том числе имеющих установленную метрологическую прослеживаемость; в) установления возможности взаимной замены сличаемых СО при их использовании в соответствии с назначением; г) оценивания измерительных возможностей изготовителей СО, чьи СО представлены на сличение; д) реализации положений ГОСТ ISO Guide 34, ISO 17034 изготовителями СО в случае невозможности установления метрологической прослеживаемости выпускаемых им СО для последующей демонстрации соответствия системы менеджмента качества требованиям ГОСТ ISO Guide 34, ISO 17034. Планирование экспериментальных исследований включает тщательный выбор объектов сличений – СО, методики (метода) измерений, пригодной для проведения сличений, лаборатории для проведения измерений в рамках сличений. Обработка результатов исследований включает:

– для парного сличения: расчет опорного значения парного сличения стандартных образцов, расчет относительной степени эквивалентности сличения СО, расчет парной разности относительных степеней эквивалентности сличения стандартных образцов и оценивание полученных результатов;

– для множественного сличения: установление взаимно согласующихся аттестованных значений сличаемых СО, расчет относительной степени эквивалентности стандартных образцов, расчет стандартной и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности сличаемых СО, сопоставление относительной степени эквивалентности и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности стандартных образцов.

В статье приведен также подход по оцениванию степени эквивалентности участников сличений, представивших несколько стандартных образцов для сличения.

Ключевые слова: стандартный образец, сертифицированный стандартный образец, сличение стандартных образцов, сличение, компетентность изготовителя стандартных образцов, разработка, производство и применение стандартных образцов.

✓ **Ссылка при цитировании:** *Осинцева Е.В.* Сличения стандартных образцов: планирование и обработка результатов // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 3–14. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14.

Автор:

ОСИНЦЕВА Е.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
Российская Федерация, 620000, Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
E-mail: ev_osinceva@mail.ru

Принятые сокращения

СО – стандартный образец
ССО – сертифицированный стандартный образец
МБМВ – Международное бюро по мерам и весам

Введение

В соответствии с положениями ГОСТ ISO Guide 34–2014 (раздел 5.12) [1], а также действующего в настоящее время международного стандарта ISO 17034:2016 (п. 7.9) [2] изготовителям сертифицированных стандартных образцов (ССО) – certified reference material (CRM) (далее – СО) необходимо установить метрологическую прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов, оперируя принципами CIPM MRA [3]. В настоящее время в рамках Международного бюро по мерам и весам (МБМВ)¹ проведено и продолжает проводиться достаточно большое количество сличений по разным видам измерений. В то же время количество объектов, в том числе матричных, по которым проведены международные сличения (в т. ч. область «Химия», шкалы порядковых величин и др.), крайне недостаточно, что не позволяет установить метрологическую прослеживаемость к соответствующим единицам величин. В этом случае документами [1, 2] в разделе «Метрологическая прослеживаемость» предусмотрена возможность проведения сличений СО с СО, имеющим установленную метрологическую прослеживаемость [1], или с независимыми прослеживаемыми значениями (в т. ч. аттестованное значение СО) [2, п. 7.9.1], имеющим установленную метрологическую прослеживаемость. В основе этого положения лежит принцип: «Метрологическая прослеживаемость – не сама цель, а способ, обеспечивающий сопоставимость результатов измерений» как внутри

страны, так и между странами. Сличение стандартных образцов – это способ демонстрации сопоставимости, взаимозаменяемости стандартных образцов – основ для сравнения во многих испытательных и калибровочных лабораториях.

В международной практике сличение стандартных образцов проводится в рамках Комитета по метрологической прослеживаемости в области лабораторной медицины (JCTLM)² МБМВ в соответствии с [4]. Примеры сличений стандартных образцов описаны в [5–6].

В России разработаны подходы к сличению СО, изложенные в [7, 8]. Подход [7] распространяется на сличение комплектов СО и используется, как правило, изготовителями СО при оценке взаимозаменяемости комплектов СО повторных партий. Подход [8] предусматривает сличение экземпляров СО, однако имеет ряд ограничений, не позволяющих его использовать в отсутствие недостающей информации о сличаемых СО, не предусматривает оценивание степени эквивалентности сличаемых СО.

Настоящая статья включает описание общих принципов планирования экспериментальных исследований по сличению СО, а также описанию алгоритма обработки результатов измерений, получаемых в рамках парного и множественного сличения СО.

Сличение стандартных образцов

Рассматривая вопрос сличений СО предварительно можно выделить следующие термины:

¹ Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) – Международное бюро по мерам и весам (МБМВ) // URL: <http://www.bipm.org/en/about-us>.

² Joint Committee for Trace ability in Laboratory Medicine (JCTLM) – Комитет по метрологической прослеживаемости в области лабораторной медицины // URL: <http://www.bipm.org/jctlm>.

– сличение стандартных образцов: сравнение метрологических характеристик, воспроизводимых и хранимых стандартными образцами, приводящее к определению их степеней эквивалентности;

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

Сличение СО рекомендуется проводить в случаях, когда:

а) для обеспечения единства и сопоставимости измерений применяются СО веществ (материалов) с установленным(и) значением(ями) характеристик(и) состава или свойства, для которых в отсутствие национальных эталонов единиц величин, имеющих признанные измерительные возможности по определенному виду измерений, метрологическую прослеживаемость установить невозможно;

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

в) применяются СО веществ (материалов), метрологическая прослеживаемость которых установлена с применением разных основ для сравнения:

– национального эталона единицы величины данной страны;

– национального эталона единицы величины иностранного государства;

– эталонов единиц величин 1-го, 2-го и др. разрядов;

– сертифицированных стандартных образцов, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость, в том числе зарубежного выпуска;

– результатов измерений, полученных с использованием референтной методики измерений и др.;

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

д) в отсутствие национального эталона единицы величины, имеющего признанные измерительные возможности по определенному виду измерений, изготовителю(ям) СО необходимо продемонстрировать соот-

ветствие системы менеджмента качества положению п. 5.12 ГОСТ ISO Guide 34 [1], п. 7.9 ISO 17034 [2].

Сличению подвергаются экземпляры СО, имеющих одни и те же назначение и аттестованные характеристики, одинаковые или различные аттестованные значения. Сличение СО проводится с целью:

а) сравнения степени эквивалентности сличаемых СО, для демонстрации возможности получения сопоставимых результатов измерений в испытательных лабораториях стран, применяющих эти СО;

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

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

г) оценивания измерительных возможностей изготовителей СО, чьи СО представлены на сличение;

д) реализации положения п. 5.12 ГОСТ ISO Guide 34 [1], п. 7.9 ISO 17034 [2] изготовителями СО в случае невозможности установления метрологической прослеживаемости выпускаемых им СО для последующей демонстрации соответствия системы менеджмента качества требованиям ГОСТ ISO Guide 34 [1], ISO 17034 [2].

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

Проведение сличений стандартных образцов

Сличения СО подразделяют на парные и множественные. Парное сличение СО предусматривает сличение экземпляров СО двух типов. Множественное сличение СО предусматривает сличение экземпляров СО трех и более типов.

В отличие от сличений эталонов единиц величин сличение СО проводят в одной лаборатории. Рекомендуется проводить сличения:

а) в лаборатории с признанными по результатам ключевых сличений Международного бюро мер и весов измерительными возможностями;

б) в лаборатории, соответствующей критериям, изложенным ниже, если выбор лаборатории по пункту а) затруднителен.

Выбор лаборатории, осуществляющей измерения в рамках сличения СО, проводят с учетом сведений:

- о владении лабораторией необходимым методом (методикой) измерений, оборудованием;
- об опыте участия лаборатории в сличениях, в том числе международных, в межлабораторных сравнительных испытаниях;
- о соответствии лаборатории требованиям ISO 17025 [9].

Примечания:

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

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

Измерения значений аттестуемых характеристик СО в лаборатории в рамках сличений должны проводиться в условиях повторяемости по методу (методике) измерений, выбранному координатором сличений, учитывая:

- назначение СО, выбранных для сличений;
- методы (методики) измерений, для метрологического обеспечения которых предназначены сличаемые СО;
- диапазон измерений, в который должны попадать результаты измерений, получаемые при сличении СО.

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

Обработка результатов парных сличений СО

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

Обработка результатов измерений, полученных в рамках парного сличения, включает расчет:

- опорного значения парного сличения стандартных образцов;
- относительной степени эквивалентности сличения СО – относительной разности между опорным значением и соответствующим аттестованным значением СО, сопоставление полученных результатов;

– парной разности относительных степеней эквивалентности сличения стандартных образцов и оценивание полученных результатов.

Расчет опорного значения парного сличения стандартных образцов

Опорные значения парного сличения рассчитывают по формуле (1), (2) для каждого из сличаемых СО на основании результатов измерений аттестованной характеристики, полученных для каждого сличаемого СО.

$$x_{ref1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i1}}{n} \quad (1)$$

$$x_{ref2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i2}}{n} \quad (2)$$

Рассчитывают суммарную стандартную неопределенность опорных значений x_{ref1} и x_{ref2} – $u(x_{ref1})$ и $u(x_{ref2})$ с учетом рекомендаций [10].

Расчет относительной степени эквивалентности сличения СО, сопоставление полученных результатов

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

$$d_{1,rel} = \left(\frac{A_1 - x_{ref1}}{x_{ref1}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{A_1}{x_{ref1}} - 1 \right) \cdot 100\% , \quad (3)$$

$$d_{2,rel} = \left(\frac{A_2 - x_{ref2}}{x_{ref2}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{A_2}{x_{ref2}} - 1 \right) \cdot 100\% . \quad (4)$$

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

$$u(d_{1,rel}) = \frac{A_1}{x_{ref1}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_1) + u_{rel}^2(x_{ref1})} . \quad (5)$$

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

$$u(d_{2,rel}) = \frac{A_2}{x_{ref2}} \cdot \sqrt{u_{rel}^2(A_2) + u_{rel}^2(x_{ref2})} , \quad (6)$$

где $u_{rel}(A_j)$ – относительная стандартная неопределенность аттестованного значения j -го стандартного образца

(в процентах), рассчитанная с учетом известного значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения стандартного образца $U_{rel}(A_j)$ (в процентах) и коэффициента охвата k по формуле:

$$u_{rel}(A_j) = \frac{U_{rel}(A_j)}{k}, \quad (7)$$

где $u_{rel}(X_{refj})$ – относительная суммарная стандартная неопределенность опорного значения X_{refj} (в процентах), рассчитанная по формуле:

$$u_{rel}(X_{refj}) = \frac{u(X_{refj})}{X_{refj}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где $u(X_{refj})$ – суммарная стандартная неопределенность опорного значения X_{refj} .

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

$$U(d_{j,rel}) = 2 \cdot u(d_{j,rel}). \quad (9)$$

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

$$|d_{j,rel}| \leq U(d_{j,rel}). \quad (10)$$

Расчет парной разности относительных степеней эквивалентности парного сличения СО, оценивание полученных результатов

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

$$d_{1,2,rel} = d_{1,rel} - d_{2,rel}, \quad (11)$$

$$u(d_{1,2,rel}) = \sqrt{u^2(d_{1,rel}) + u^2(d_{2,rel}) - 2\text{cov}(d_{1,rel}, d_{2,rel})}, \quad (12)$$

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

Проводят сравнение:

$$|d_{1,2,rel}| < 2 \cdot u(d_{1,2,rel}). \quad (13)$$

Если выполняется неравенство (13), то различие между $d_{1,2,rel}$ признают незначимым, что может свидетельствовать о взаимозаменяемости стандартных образцов.

Примечание. Положительные результаты, полученные при оценивании по уравнениям (10) и (13), свидетельствуют о том, что изготовители стандартных образцов, представившие стандартные образцы на сличение, демонстрируют возможность выпуска стандартных образцов, сопоставимых при их применении по степени эквивалентности.

Множественное сличение стандартных образцов

Множественное сличение СО проводят для трех или более СО, соответствующих положениям, перечисленным выше. Измерения значения аттестованной характеристики СО проводят в лаборатории, соответствующей требованиям, изложенным выше.

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

Обработка результатов измерений, полученных в рамках множественного сличения, включает:

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

Установление взаимно согласующихся аттестованных значений сличаемых стандартных образцов

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

$$x = \alpha + \beta \cdot A + \varepsilon, \quad (14)$$

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

A – аттестованное значение стандартного образца;

α и β – члены линейной зависимости;

ε – остаточная случайная погрешность.

Подход, основанный на применении «опорной зависимости», применяемый при сличении нескольких

материалов, стандартных образцов, описан в ряде публикаций, например [5, 6, 11], в некоторых из них использован параметрический бутстреп-анализ Монте-Карло. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость $x_j = f(A_j)$ для пяти сличаемых стандартных образцов для наглядного представления.

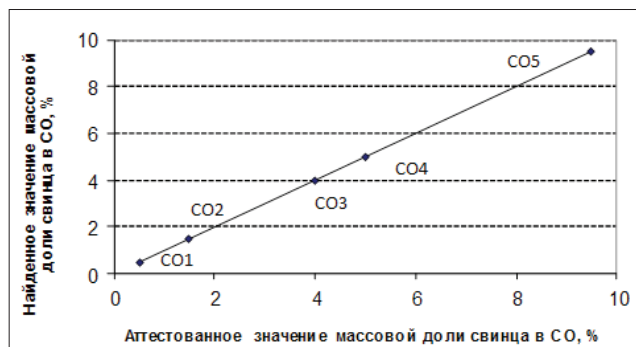


Рис. 1. Опорная зависимость $x_j = f(A_j)$ для пяти сличаемых стандартных образцов

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

$$\varepsilon_j = (A_j - A'_j) \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2}{J}}, \quad (15)$$

где ε_j^2 – параметр, вычисляемый по формуле:

$$\varepsilon_j^2 = \left[\frac{(A_j - A'_j)}{U(A_j)/2} \right]^2 + \left[\frac{(\bar{x}_j - \bar{x}'_j)}{u(\bar{x}_j)} \right]^2, \quad (16)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^n x_{ij}}{n}. \quad (17)$$

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

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

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

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

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

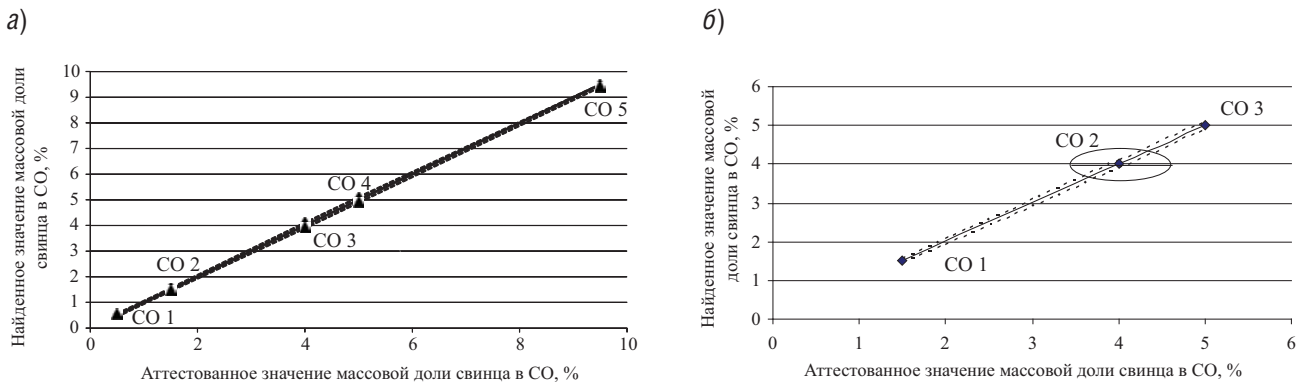


Рис. 2. Пример опорной зависимости множественного сличения пяти стандартных образцов состава шлака (а), пример графического представления случая совпадения аттестованного значения сличаемого стандартного образца в пределах расширенной неопределенности с опорной зависимостью (б)

Таблица 1

Форма представления данных, необходимых для обработки в рамках множественного сличения стандартных образцов

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

Расчет относительной степени эквивалентности стандартных образцов

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

$$d_{j,rel} = \frac{A_j - A'_j}{A'_j} \cdot 100\% = \frac{A_j - (\bar{x}_j - \alpha) / \beta}{(\bar{x}_j - \alpha) / \beta} \cdot 100\% = \left(\frac{A_j \cdot \beta}{\bar{x}_j - \alpha} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad (18)$$

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

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

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

Расчет стандартной и расширенной неопределенности относительной степени эквивалентности стандартных образцов

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

$$u(d_{j,rel}) = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\beta}{\bar{x}_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(A_j) + \left(\frac{A_j}{\bar{x}_j - \alpha} \right)^2 \cdot u^2(\beta) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(\bar{x}_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\bar{x}_j) + \left(\frac{A_j \cdot \beta}{(\bar{x}_j - \alpha)^2} \right)^2 \cdot u^2(\alpha)}, \quad (19)$$

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

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

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

Примечание. Стандартная неопределенность члена α опорной зависимости – $u(\alpha)$ и стандартная неопределенность члена β опорной зависимости – $u(\beta)$ могут быть рассчитаны по формулам (20–23), представленным ниже, или с применением соответствующих статистических программ.

Расчет члена α опорной линейной зависимости

$$\alpha = \frac{\sum_{j=1}^J A_j^2 \cdot \sum_{j=1}^J \bar{x}_j - \sum_{j=1}^J A_j \sum_{j=1}^J (A_j \cdot \bar{x}_j)}{J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2}. \quad (20)$$

Расчет члена β опорной линейной зависимости

$$\beta = \frac{J \cdot \sum_{j=1}^J (A_j \cdot \bar{x}_j) - \sum_{j=1}^J A_j \cdot \sum_{j=1}^J \bar{x}_j}{J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2}. \quad (21)$$

Расчет $u(\alpha)$ – стандартной неопределенности члена α опорной зависимости

$$u(\alpha) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J A_j^2}{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^J \bar{x}_j^2}{J-2} - \frac{\left(\sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2)} - \frac{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j \cdot \bar{x}_j - \sum_{j=1}^J A_j \sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2) \cdot \left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \right)}. \quad (22)$$

Расчет $u(\beta)$ – стандартной неопределенности члена β опорной зависимости

$$u(\beta) = \sqrt{\frac{J}{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^J \bar{x}_j^2}{J-2} - \frac{\left(\sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2)} - \frac{\left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j \cdot \bar{x}_j - \sum_{j=1}^J A_j \sum_{j=1}^J \bar{x}_j \right)^2}{J \cdot (J-2) \cdot \left(J \cdot \sum_{j=1}^J A_j^2 - \left(\sum_{j=1}^J A_j \right)^2 \right)} \right)}. \quad (23)$$

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

$$U(d_{j,rel}) = 2 \cdot u(d_{j,rel}). \quad (24)$$

Сопоставление относительной степени эквивалентности с расширенной неопределенностью относительной степени эквивалентности стандартных образцов

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

$$|d_{j,rel}| \leq U(d_{j,rel}). \quad (25)$$

Заявленные метрологические характеристики j -го стандартного образца подтверждаются с вероятностью 0,95, если условие (25) выполняется.

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

Результаты рис. 3 свидетельствуют о том, что при сличении стандартных образцов, имеющих различные аттестованные значения массовой доли меди, для всех стандартных образцов продемонстрирована относительная степень эквивалентности не более 2 %. Для всех стандартных образцов продемонстрировано выполнение условия (25).

Изложенные подходы парного и множественного сличения СО с СО с установленной метрологической прослеживаемостью могут быть использованы и при

сличении СО с независимым(ми) результатом(ми) измерений с установленной метрологической прослеживаемостью.

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

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

$$D_{kp,rel} = \frac{\sum_{kp=1}^{Kp} d_{j,rel}}{K_p}, \quad (26)$$

где K_p – число стандартных образцов, представленных участником сличения;

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

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

$$U(D_{kp,rel}) = 2 \cdot u(D_{kp,rel}), \quad (27)$$

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

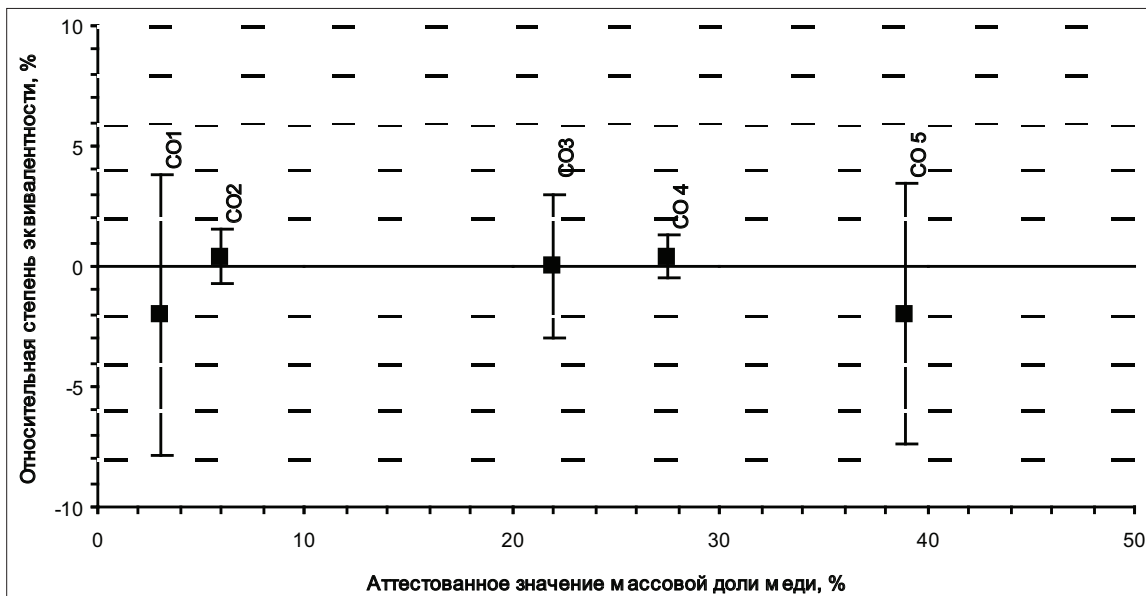


Рис. 3. Зависимость относительной степени эквивалентности и соответствующих аттестованных значений массовой доли меди в сличаемых стандартных образцах шлаков

$$u(D_{I,rel}) = \begin{cases} u(d_{1,rel}), & \text{где } K_p = 1; \\ \frac{\sum_{k=1}^{K_p} u(d_{j,rel})^2}{K_p} + \left(\frac{\sum_{k=1}^{K_p} (d_{j,rel} - D_{kp,rel})^2}{K_p - 1} \right)^2, & \text{где } K_p > 1 \end{cases} \quad (28)$$

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

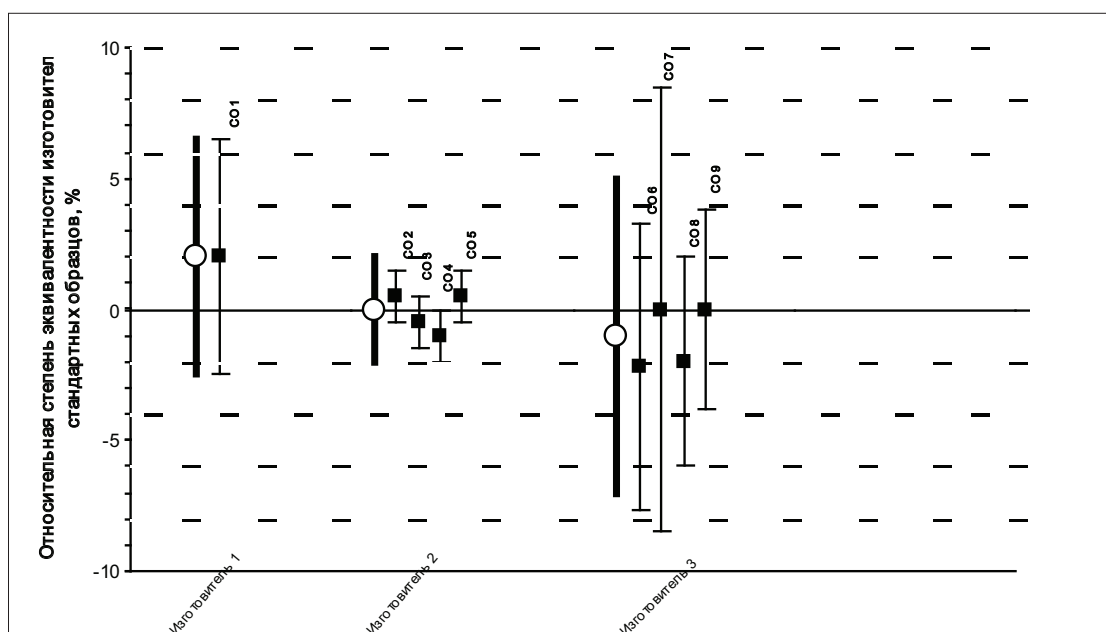


Рис. 4. Относительные степени эквивалентности участников сличений – изготовителей стандартных образцов шлаков (выделены жирным шрифтом)

В случае если взаимная согласованность стандартных образцов подтверждена, выполнено условие (25), относительные степени эквивалентности участников сличений совпадают в пределах расширенной неопределенности полностью или частично, перекрывая «0», можно сделать вывод о том, что участники сличений подтвердили способность выпуска взаимосогласованных стандартных образцов, обеспечивающих сопоставимость измерений в лабораториях-потребителях при применении этих стандартных образцов.

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

Заключение

Процедура сличения стандартных образцов является эффективным способом для изготовителей СО

продемонстрировать сопоставимость своих стандартных образцов с имеющимися в международной практике стандартными образцами с установленной метрологической прослеживаемостью, изготовленными в первую очередь аккредитованными на соответствие ISO Guide 34 (с 2016 г. ISO 17034) изготовителями. Сличение СО позволяет продемонстрировать взаимозаменяемость, сопоставимость СО, продемонстрировать при необходимости формирование с их применением соответствующих шкал единиц величин. Изложенные в настоящей статье подходы сличений СО разработаны автором настоящей статьи в виде Рекомендации COOMET R/RM/29:2016 «Содержание и порядок проведения работ по сличению стандартных образцов в рамках COOMET», утвержденной на 26-м заседании Комитета COOMET (апрель, 2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
2. ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers // ISO [Электронный ресурс]. URL: www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=29357.
3. Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes (CIPM MRA) // BIPM [сайт]. URL: www.bipm.org/utis/en/pdf/CIPM-MRA-2003.pdf.
4. JCTLM WG1-P-04A Process for comparing certified values of the same measur and in multiple reference materials (GRMs) // BIPM [сайт]. URL: www.bipm.org/jctlm.
5. Milton M.J.T., Harris P.M., Smith I.M. et al. Implementation of a generalized least-squares method for determining calibration curves from data with general uncertainty structures // Metrologia. 2006. No. 43. Pp. 291–298.
6. Demonstrating the comparability of certified reference materials / D.L. Duewer [и др.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009. № 395(1). С. 155–169.
7. РМГ 56–2002 ГСИ. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения. М.: Изд-во стандартов, 2004. 10 с.
8. МИ 3257–2009 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Методика взаимного сличения. Екатеринбург: УНИИМ, 2009. 36 с.
9. ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories // ISO [Электронный ресурс]. URL: www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=39883.
10. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement // BIPM [сайт]. URL: www.bipm.org/en/publications/guides/gum.
11. ISO 6143:2001 Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures // ISO [Электронный ресурс]. URL: www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=24665.

The article is received: 20.11.2016

The article is corrected: 20.01.2017

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14

УДК 006.9:53.089.68:(519.242+53.08)

REFERENCE MATERIAL COMPARISONS: DESIGN OF EXPERIMENT AND PROCESSING OF MEASUREMENT RESULTS

E.V. Osintseva

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM)
4, ulitsa Krasnoarmeiskaia, Ekaterinburg, 620000, Russian Federation
E-mail: ev_osinceva@mail.ru

The present article describes general principles of experimental research and processing of measurement results within the framework of one of the methods of evaluating the interchangeability of reference materials – paired comparisons of reference materials. The purpose of reference material comparison is: a) to compare the degree of equivalence of RMs to be compared, to demonstrate the capability of obtaining comparable measurement results in testing laboratories of countries, which use these RMs; b) to evaluate correlation of measurement results, obtained by means of RMs, submitted for comparison, with measurement results, obtained by means of RMs, certified values of which are established with greater accuracy and which are higher in the hierarchy of metrological traceability or RMs of other countries, including those with established metrological traceability; c) to provide the capability

of interchanging RMs to be compared, when they are used, as intended; d) to assess measurement capabilities of RM producers, whose RMs are submitted for comparison; e) to implement GOST ISO Guide 34, ISO 17034 by RM producers when it is impossible to establish metrological traceability of their RMs for demonstration of conformity of quality management system to the requirements of GOST ISO Guide 34, ISO 17034. Design of experiment includes careful choice of comparison objects: RMs, measurement procedures (methods), suitable for comparisons, laboratories for conducting measurements in the framework of comparisons. Processing of measurement results includes: (for paired comparison): calculation of the reference value of RM paired comparison, calculation of the relative degree of equivalence of RM comparison, calculation of the paired difference of the relative degrees of equivalence of RM comparison and evaluation of obtained results; (for multiple comparison): establishment of mutually consistent certified values of RMs to be compared, calculation of the relative degree of equivalence of reference materials, calculation of standard and expanded uncertainties of the relative degree of RMs to be compared, comparison of the relative degree of equivalence and the expanded uncertainty of the relative degree of equivalence of reference materials. The article also outlines the approach for evaluating the degree of equivalence of comparison participants, which submitted several reference materials for comparison.

Key words: reference material, certified reference material, reference material comparison, comparison, competence of reference material producer, development, production and use of reference materials.

✓ **When quoting reference:** Osinseva E.V. Reference material comparisons: design of experiment and processing of measurement results. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2016, no. 4, pp. 3–14, DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-4-3-14. (In Russian).

REFERENCES

1. GOST ISO Guide 34–2014 General requirements for the competence of reference material producers. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 40 p. (In Russian).
2. ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers.
3. Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes (CIPM MRA). Available at: <http://www.bipm.org/utis/en/pdf/CIPM-MRA-2003.pdf>.
4. JCTLM WG1-P-04A Process for comparing certified values of the same measur and in multiple reference materials (CRMs). Available at: <http://www.bipm.org/jctlm>.
5. Milton M.J.T., Harris P.M., Smith I.M. et al. Implementation of a generalized least-squares method for determining calibration curves from data with general uncertainty structures. *Metrologia*, 2006, 43, pp. 291–298.
6. Diewer D.L., Lippa K, Long S.E., Murphy K.E., Sharpless K.E., Sniegoski L.T. et al. Demonstrating the comparability of certified reference materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, no. 395(1), pp. 155–169.
7. RMG 56–2002 GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Sets of reference materials of composition of substances and materials. Mutual comparison procedure. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2004, 10 p. (In Russian).
8. MI 3257–2009 GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials. Mutual comparison method. Ekaterinburg, UNIIM, 2009, 36 p. (In Russian).
9. ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories Available at: www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=39883.
10. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Available at: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum>.
11. ISO 6143:2001 Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. Available at: www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=24665.