

Введение

Применение действующего ГОСТ 8.532-2002 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Порядок межлабораторной аттестации» возможно при условии участия в аттестации стандартных образцов не менее 10 лабораторий. Для стандартных образцов ядерных материалов, используемых при измерениях в целях учета и контроля, это условие, как правило, является неосуществимым. Причинами этого являются сложность и высокая стоимость транспортировки образцов урановых материалов, применение в лабораториях различных методик измерений с существенно различающимися приписанными значениями погрешностей. Количество лабораторий, имеющих возможность проводить аттестационные измерения для плутониевых материалов не превышает 10. Ввиду этого единственно возможным способом аттестации стандартных образцов ядерных материалов первого класса является способ межлабораторной аттестации при малом количестве лабораторий участников.

В мировой практике аттестации стандартных образцов наивысшей точности способ аттестации при малом количестве лабораторий участников является основным. При этом в аттестации участвует либо одна лаборатория, либо значение аттестуемой характеристики устанавливается по результатам измерений в малом количестве лабораторий, а часть лабораторий участвует только в подтверждающих измерениях для установления отсутствия грубых промахов.

При межлабораторной аттестации стандартных образцов по ГОСТ 8.532 аттестуемые характеристики и их погрешности устанавливаются по приведенному в этом стандарте универсальному статистическому алгоритму. При межлабораторной аттестации стандартных образцов с малым количеством лабораторий участников центр тяжести всей процедуры ложится не на правильность статистического алгоритма, а на квалификацию экспертов, проводящих организацию межлабораторного эксперимента и установление аттестуемых характеристик. В связи с этим данный стандарт устанавливает необходимость создания совета экспертов, а также определения направления его деятельности.

В стандарте приведены три варианта аттестации стандартных образцов. Первый вариант – аттестация стандартного образца только в одной лаборатории. Применение данного варианта возможно в случае, когда аттестующая лаборатория владеет методикой измерений, имеющей погрешность намного меньшую, чем погрешности методик в остальных лабораториях. В этом случае проведение подтверждающих измерений не.

Второй вариант – аттестация стандартного образца в одной аттестующей лаборатории с подтверждающими измерениями. Данный вариант применяется, когда погрешность методики измерений в аттестующей лаборатории в меньшей степени отличается от погрешностей методик в остальных лабораториях, или же при равенстве погрешностей методик аттестующая лаборатория имеет больший опыт и квалификацию в проведении измерений аттестуемой характеристики.

Третий вариант – установление значения аттестуемой характеристики стандартного образца по результатам измерений в нескольких лабораториях. Его применение возможно в случае, когда методики измерений во всех лабораториях имеют близкие значения погрешностей и определение приоритетной лаборатории является невозможным.

СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

**Учет и контроль ядерных материалов
Межлабораторная аттестация стандартных образцов
при малом количестве лабораторий**

Дата введения 2014-01-01**1 Область применения**

Настоящий стандарт распространяется на процедуры межлабораторной аттестации стандартных образцов первого класса, предназначенных для применения в системе измерений по ОСТ 95 10571 системы государственного учета и контроля ядерных материалов. Стандарт устанавливает порядок организации и проведения межлабораторной аттестации стандартных образцов ядерных материалов при малом количестве лабораторий, участвующих в проведении аттестационных измерений, а также алгоритмы установления значений аттестуемых характеристик и их погрешностей, и предназначен для применения в практической деятельности при аттестации стандартных образцов ядерных материалов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.

ОСТ 95 10571-2002 Учет и контроль ядерных материалов. Система измерений. Основные положения.

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **аттестующая лаборатория:** Лаборатория, которая устанавливает для аттестуемого стандартного образца значение аттестуемой характеристики и ее погрешности.

3.1.2 **межлабораторная аттестация стандартного образца:** Межлабораторный эксперимент, проводимый с целью аттестации стандартного образца.

3.1.3 межлабораторная аттестация стандартного образца с подтверждающими измерениями: Межлабораторная аттестация, при которой одна из лабораторий является аттестующей, а другие лаборатории – подтверждающими.

3.1.4 межлабораторная аттестация стандартного образца с установлением метрологических характеристик стандартного образца по результатам измерений нескольких лабораторий: Межлабораторная аттестация, при которой аттестованное значение стандартного образца и его погрешность устанавливаются по результатам измерений всех участвующих лабораторий.

3.1.5 межлабораторные сличения: Межлабораторный эксперимент, проводимый для предварительной оценки составляющих погрешности методик измерений, применяемых в разных лабораториях.

3.1.6 межлабораторный эксперимент: Экспериментальные исследования, проводимые несколькими лабораториями независимо друг от друга с целью аттестации стандартных образцов или методик измерений, оценки составляющих погрешности, оценки влияния факторов.

3.1.7 подтверждающая лаборатория: Лаборатория, результаты измерений аттестуемой характеристики стандартного образца которой используются не для установления ее значения, а для обеспечения уверенности в том, что измерения в аттестующей лаборатории не имеют грубых промахов.

3.1.8 принятое опорное значение: Значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как:

а) теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;

б) приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации;

в) приписанное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы;

г) математическое ожидание измеряемой характеристики, то есть среднее значение заданной совокупности результатов измерений, лишь в случае, когда а), б) и в) недоступны.

3.1.9 совет экспертов: Группа высококвалифицированных специалистов Госкорпорации «Росатом», хорошо знакомых с компетентностью лабораторий и применяемыми в них методиками измерений, назначаемая организацией-разработчиком стандартного образца.

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

МВИ – методика измерений;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

СО – стандартный образец;

ЯМ – ядерный материал.

4 Предварительное рассмотрение целей межлабораторного эксперимента

Погрешность результатов измерений, полученных при аттестации стандартного образца, можно выразить в виде

$$\Delta = \Delta_{\bar{n}\bar{o}} * \Delta_{\hat{a}\bar{n}} + \Delta_{i\bar{o}} \quad (4.1)$$

где * - знак суперпозиции составляющих Δ_{cx} , $\Delta_{\bar{v}c}$, Δ_{np} , которые представляют собой следующее:

Δ_{cx} – составляющая погрешности, обусловленная случайными факторами, действующими в условиях сходимости, то есть когда результаты измерений получают по одной и той же методике, на одном и том же образце (пробе) или однородных образцах, в одинаковых условиях (практически в одно и то же время, одним исполнителем, с применением одного и того же средства измерений). Эта составляющая погрешности является случайной и может быть уменьшена путем проведения многократных измерений;

$\Delta_{\bar{v}c}$ – составляющая погрешности, обусловленная факторами, действующими только в условиях воспроизводимости измерений (без учета действия факторов в условиях сходимости) - когда результаты измерений получают разные исполнители, в разное время, с использованием разных экземпляров (или даже типов) средств измерений, различных модификаций методики измерений, при этом эффективная оценка этой составляющей возможна только при условии выполнения большого количества параллельных определений в условиях сходимости. При этом если измерения проводятся в одной лаборатории, не все из перечисленных факторов оказывают влияние на разброс результатов измерений. Действительно, в одной лаборатории измерения проводят в разное время и разные исполнители, но обычно на одном и том же средстве измерений;

Δ_{np} – составляющая погрешности, которая характеризует правильность измерений.

Δ_{cx} - случайная составляющая погрешности, Δ_{np} - систематическая составляющая погрешности. Составляющая погрешности $\Delta_{\bar{v}c}$ в зависимости от схемы измерений может быть как случайной, так и систематической.

По отношению к совокупности результатов измерений, полученных в условиях сходимости (одно и то же время, средство измерений, исполнители), $\Delta_{\bar{v}c}$ – систематическая погрешность. По отношению к совокупности результатов измерений, полученных в условиях межлабораторной воспроизводимости, $\Delta_{\bar{v}c}$ – случай-

ная погрешность. Относительность понятий «случайная» и «систематическая» погрешность можно проиллюстрировать примером с использованием градуировки. Если при измерениях в течение длительного времени используется одна и та же градуировочная характеристика, то погрешность ее построения является систематической по отношению ко всем полученным результатам. Если градуировочная характеристика строится заново при каждом измерении, то погрешность ее построения войдет в случайную погрешность результата измерения.

Продемонстрировать относительность понятий «случайная» и «систематическая» погрешность применительно к Δ_{ec} можно и следующим образом. Пусть в m лабораториях по одной и той же методике на одном и том же материале с принятым опорным значением определяемой величины получены m оценок Δ_{ec} , как разности между опорным и измеренным значениями. Тогда i -я оценка является оценкой систематической погрешности i -ой лаборатории. Но эта же оценка является i -ой реализацией случайной величины на множестве всех лабораторий. В качестве характеристик этой случайной величины можно принять математическое ожидание $M(\Delta_{ec})$ и среднее квадратическое отклонение на множестве всех лабораторий – $\sigma(\Delta_{ec})$, которое будет характеризовать разброс возможных реализаций Δ_{ec} . Математическое ожидание $M(\Delta_{ec})$, в свою очередь, равно Δ_{np} .

Изложенное выше рассмотрение составляющих погрешности важно для планирования экспериментальных исследований, необходимых для установления метрологических характеристик стандартного образца – аттестованного значения и погрешности. Для этого надо оценить все составляющие погрешности измерений.

По результатам многократных измерений материала СО может быть определена σ_{cx} – характеристика составляющей погрешности Δ_{cx} , обусловленной случайными факторами, действующими в условиях сходимости. Детальное рассмотрение таких исследований описано в разделе 5. Тем не менее, необходимо отметить два обстоятельства. Первое – в общем случае для разных лабораторий и даже для разных исполнителей эта составляющая погрешности может быть разной. Второе – для некоторых методик (например, гравиметрических) невозможно дважды измерить одну и ту же пробу. В случае если материал СО неоднороден, то неоднородность будет давать свой вклад в получаемую величину σ_{cx} . Влияние неоднородности можно учесть путем проведения эксперимента по методу однофакторного дисперсионного анализа и последующего учета рассчитанной характеристики неоднородности.

По результатам специально спланированных многократных измерений можно оценить и характеристику σ_{ec} погрешности Δ_{ec} , рассматриваемую как случайную величину. Однако при этом необходимо варьировать (рандомизировать) все факторы, влияющие на эти составляющие погрешности.

Рандомизация факторов, влияющих на результаты измерений, может потребовать проведения очень большого количества измерений, что в некоторых случаях практически неосуществимо. Ввиду этого предлагается использование дополнительной информации, позволяющей оценить влияние на погрешность результатов измерений, если не всех, то хотя бы части факторов внутрилабораторной и межлабораторной воспроизводимости, и затем расчетным путем (суммированием составляющих погрешности от разных факторов) определить погрешность аттестации СО. Детальное описание такого подхода приведено в разделе 8. Здесь мы ограничимся рассмотрением двух примеров использования дополнительной информации.

Рассмотрим пример межлабораторного эксперимента между $m = 2$ лабораториями, проводящими измерения по одной МВИ. Сделаем следующие допущения. В каждой лаборатории в условиях сходимости было проведено по n измерений материала стандартного образца и в результате получены средние значения X_1 и X_2 и оценки СКО σ_{cx1} и σ_{cx2} . При этом отличие σ_{cx1} и σ_{cx2} друг от друга оказалось незначимым (например, это было установлено путем проверки по критерию Фишера). Допустим, что метролог, используя дополнительные данные, расчетным способом оценил СКО воспроизводимости, которое оказалось равным σ_{ec} (и, естественно, для обеих лабораторий одинаковым, поскольку используется одна и та же методика). Предположим, что распределения погрешностей – как Δ_{cx} , так и Δ_{ec} – нормальные.

Таким образом, погрешность результата измерений X_i при доверительной вероятности P для i -ой лаборатории будет равна

$$\Delta_i = \sqrt{\left(\frac{t_{(P, v_{eff})} \sigma_{cx_i}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(u_{(P, \infty)} \sigma_{ec}\right)^2}, \quad (4.2)$$

где $t_{(P, v_{eff})}$ – квантиль распределения Стьюдента с v_{eff} степенями свободы;

$u_{(P, \infty)}$ – квантиль нормального распределения.

Для принятого обычно значения $P = 0,95$ и нормального закона распределения при бесконечном числе степеней свободы $u_{(P, \infty)} = 1,96$ (при расчетном значении σ_{ec} можно считать, что оно получено при бесконечном числе степеней свободы); значение $t_{(0,95, v_{eff})}$ в зависимости от количества степеней свободы $v_{eff} = n-1$ можно найти практически в любом справочнике по математической статистике. Необходимо отметить, что формула (4.2) суммирует две случайные величины. Эта формула не точна (она точна асимптотически, при n стремящемся к бесконечности).

Однако для практических расчетов применение этой формулы (как и ряда других в данном стандарте) является оправданным простотой формулы и малой погрешностью расчета.

Для данного материала СО в первой лаборатории получен результат $X_1 \pm \Delta_1$; во второй лаборатории получен результат $X_2 \pm \Delta_2$.

Прежде всего необходимо проанализировать разность средних значений X_1 и X_2 . Если бы $\sigma_{\text{вс}}$ равнялась нулю, то при сделанных предположениях разность средних значений можно считать незначимо отличающейся от нуля при уровне значимости Q , если выполняется неравенство

$$|X_1 - X_2| \leq t_{Q,(2n-2)} \sqrt{\frac{\sigma_{\text{вс}1}^2 + \sigma_{\text{вс}2}^2}{n}}. \quad (4.3)$$

Эта формула математически не точна, коэффициент Стьюдента, входящий в нее, должен соответствовать числу степеней свободы не $(2n-2)$, а некоему эффективному числу ν_{eff} , которое меньше, чем $(2n-2)$, однако, при большом числе n , этой разницей можно пренебречь.

Однако, поскольку $\sigma_{\text{вс}} \neq 0$, математическое ожидание разности $|X_1 - X_2|$ заведомо отлично от нуля, и поэтому с помощью критерия, аналогичного (4.3), можно проверить гипотезу о правильности оценки величины $\sigma_{\text{вс}}$. Для этого воспользуемся следующим приближенным критерием

$$|X_1 - X_2| \leq \sqrt{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}, \quad (4.4)$$

где Δ_1, Δ_2 – вычисленные по формуле (4.2) погрешности результатов измерений для первой и второй лабораторий соответственно (согласно сделанному выше предположению $\Delta_1 \approx \Delta_2 \approx \Delta$).

Величина правой части неравенства (4.4) (значение критерия) зависит от $\sigma_{\text{вс}}$ и по сути этот критерий проверяет значимость разности $|X_1 - X_2|$ при $Q = 1-P$, обусловленной влиянием не только факторов сходимости, но и влиянием факторов воспроизводимости. Если критерий (4.4) не выполняется, это свидетельствует о том, что фактическая величина $\sigma_{\text{вс}}$ больше величины, приписанной методике метрологом, например, вследствие того, что метролог учел не все факторы, влияющие на $\sigma_{\text{вс}}$. В этом случае СО не может быть аттестован, поскольку погрешность измерений по существу неизвестна. Единственный остающийся вариант – считать величину $\sigma_{\text{вс}}$ неизвестной и оценить ее по разности результатов измерений X_1 и X_2 :

$$\sigma_{\text{вс}} = \frac{|X_1 - X_2|}{\sqrt{2}}. \quad (4.5)$$

При этом погрешность аттестованного значения СО надо вычислять по формуле

$$\Delta_{0,95}(A_{CO}) = \sqrt{\frac{[t_{0,95,(1)}(X_1 - X_2)]^2}{2} + t_{0,95,(n-1)}^2 \cdot \frac{\sigma_{\text{сх}_1}^2 + \sigma_{\text{сх}_2}^2}{n}}, \quad (4.6)$$

но $t_{0,95,(1)} = 12,7$ и в результате будет получено очень большое значение погрешности аттестованного значения СО, которое окажется неприемлемым.

Выполнение критерия (4.4) означает, что величина $\sigma_{\text{вс}}$ определена правильно, и погрешность измерений в каждой лаборатории действительно определяется формулой (4.2). В этом случае в качестве аттестованного значения стандартного образца A_{CO} надо принять среднее арифметическое

$$A_{CO} = \frac{X_1 + X_2}{2}. \quad (4.7)$$

Погрешность аттестованного значения СО в этом случае вычисляют по формуле

$$\Delta_{0,95}(A_{CO}) = 1,96 \cdot \sqrt{\sigma_{\text{вс}}^2 + \frac{\sigma_{\text{сх}_1}^2 + \sigma_{\text{сх}_2}^2}{n}} \quad (4.8)$$

или через интервальные оценки

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}{2}}.$$

Рассмотрим другой пример, когда измерения в двух лабораториях проводятся одним и тем же методом, но в первой лаборатории предприняты специальные меры по уменьшению погрешности измерений, например, применены более точные весы, мерная посуда, стабилизированы источники электропитания аппаратуры и т.д. В результате расчетов погрешности оказалось, что $\Delta_1 < \Delta_2$. В этом случае критерий правильности оценки величин $\sigma_{\text{вс}}$ будет также выражаться неравенством

(4.4), но при расчете аттестованного значения СО и погрешности использовать формулы (4.5) и (4.6) некорректно вследствие неравноточности результатов измерений.

Учесть неравноточность результатов измерений можно путем использования статистических весов, которые, как известно из математической статистики, обратно пропорциональны дисперсиям результатов измерений, то есть, считая Δ_i распределенными нормально,

$$W_i = \left(\frac{1,96}{\Delta_i} \right)^2. \quad (4.9)$$

Если критерий (4.4) выполнен, то в качестве аттестованного значения СО принимают величину

$$A_{CO} = \frac{\sum_{i=1}^2 X_i W_i}{\sum_{i=1}^2 W_i}. \quad (4.10)$$

В качестве погрешности аттестованного значения принимают наибольшее из значений экспериментальной ($\Delta_{\text{э}}$) или теоретической (Δ_T) погрешности, вычисленных по формулам

$$\Delta_T = \frac{1,96}{\sqrt{\sum_{i=1}^2 W_i}}, \quad (4.11)$$

$$\Delta_{\text{э}} = 1,96 \sqrt{\frac{F}{\sum_{i=1}^2 W_i}}, \quad (4.12)$$

где F – взвешенная сумма квадратов отклонений от средневзвешенного значения, вычисленного по формуле (4.10):

$$F = \sum_{i=1}^2 (X_i - A_{CO})^2 W_i. \quad (4.13)$$

В случае если погрешность второй лаборатории превышает погрешность первой лаборатории в несколько раз, то расчет аттестованного значения по формуле (4.10) и погрешности по формулам (4.11) или (4.12) практически не повлияет на значения, полученные первой лабораторией. В этом случае межлабораторный эксперимент может служить лишь подтверждением значений, полученных первой лабораторией и аттестация СО по сути будет проводиться по результатам первой лаборатории.

В данном разделе рассмотрены простые примеры. Общие подходы к оцениванию аттестованного значения и погрешности СО рассмотрены в следующих разделах. Тем не менее, даже из этих примеров можно сделать следующие выводы:

а) перед организацией межлабораторного эксперимента целесообразно провести оценивание погрешности измерений по дополнительным данным для каждой лаборатории;

б) результаты межлабораторного эксперимента могут являться критерием правильности оценивания погрешности измерений по дополнительным данным;

в) при правильности оценивания погрешности измерений по результатам межлабораторного эксперимента погрешность аттестации СО может быть уменьшена в сравнении со значением погрешности, оцененным по результатам одной лаборатории;

г) при значительном отличии друг от друга погрешностей измерений в различных лабораториях может оказаться целесообразным проводить аттестацию СО только в одной (получающей наиболее точные результаты) лаборатории;

д) в случае г) результаты других лабораторий (получающих менее точные результаты) могут быть использованы для подтверждения результатов наиболее точной лаборатории.

5 Организация межлабораторного сличения и планирование аттестационных измерений

5.1 Выбор лабораторий

Для выбора лабораторий необходимо создать совет экспертов, который должен состоять из экспертов, хорошо знакомых с методиками измерений, с методами аттестации МВИ и со статистическими методами.

Совет экспертов принимает решение о привлечении лаборатории для проведения межлабораторного эксперимента, исходя из следующих приоритетов:

а) наличие МВИ, аттестованной в соответствии с подходами, изложенными в разделе 6;

б) регулярное подтверждение показателей точности, сходимости и воспроизводимости МВИ путем проведения внутрिलाбораторного контроля;

в) наличие данных, позволяющих экспертным путем оценить показатели точности, сходимости и воспроизводимости МВИ;

г) применение в МВИ средств измерений с известными метрологическими характеристиками, оборудования, адекватность применяемых измерительных и вспомогательных процедур, процедур подготовки проб.

Перечисление а) чрезвычайно важно по следующей причине. Некоторые МВИ имеют двойное применение – они применяются не только для целей учета и контроля ЯМ, но и, например, для контроля стабильности технологических процессов. В последнем случае при аттестации МВИ составляющая погрешности, обусловленная факторами воспроизводимости, могла вообще не оцениваться или оцениваться при недостаточном уровне рандомизации. В то же время эта составляющая погрешности чрезвычайно важна для планирования и оценивания результатов межлабораторного эксперимента (см. раздел 4). Если вся необходимая достоверная информация об МВИ присутствует, совет экспертов может сделать обоснованные выводы о метрологических характеристиках МВИ и даже, с использованием формул раздела 8, сделать предварительные оценки погрешности аттестации СО для всех описанных ниже возможных схем аттестации.

Если достоверность данных о метрологических характеристиках МВИ вызывает сомнения, то совет экспертов путем анализа данных, указанных в перечислениях а), б) и в), делает экспертные оценки их значений. Если данных недостаточно, то, вероятно, потребуется дополнительное изучение возможностей применяемых МВИ, включая анализ МВИ в лаборатории, ее применяющей, а также проведение предварительного межлабораторного эксперимента (сличения).

В конечном итоге работа совета на этой стадии должна закончиться выбором лабораторий и одной из приведенных в этом разделе возможных схем аттестации СО.

Например, если окажется, что только для одной лаборатории имеются достоверные данные о метрологических характеристиках МВИ, или метрологические характеристики МВИ одной лаборатории значительно лучше, чем МВИ других лабораторий, то должна быть выбрана схема аттестации в соответствии с разделом 6. Если одна лаборатория имеет наилучшие метрологические характеристики, но несколько других имеют сравнимые метрологические характеристики, то может быть выбрана схема аттестации в соответствии с разделом 7. Если несколько лабораторий имеют близкие метрологические характеристики, то должна быть выбрана схема аттестации в соответствии с разделом 8.

5.2 Планирование межлабораторных сличительных измерений и выбор методик

Задачами совета экспертов являются:

- планирование и координация экспериментов;
- принятие решений по количеству измерений в каждой лаборатории, по формам их представления и по количеству требуемых значащих цифр;

- назначение лица, ответственного за статистическую обработку экспериментальных данных;
- принятие решения о назначении лаборатории, где будут проводиться аттестационные измерения;
- назначение лица, ответственного за выполнение измерений по программе аттестации;
- рассмотрение инструкций, которые могут быть направлены в лаборатории в дополнение к их МВИ;
- рекомендации по улучшению метрологических характеристик МВИ;
- установление окончательных значений метрологических характеристик СО;
- принятие решений, когда требуются дальнейшие действия (например, когда некоторые лаборатории не подтвердили результаты измерений, полученные в аттестующей лаборатории).

На первом этапе работы совет экспертов разрабатывает программу экспериментов для аттестующей и подтверждающих лабораторий. Программа экспериментов должна быть разработана таким образом, чтобы избежать любой путаницы относительно её целей, предлагаемых к измерениям образцов (проб), схемы аттестации СО.

В программу включается следующая информация:

- название и адрес организации-разработчика стандартного образца;
- фамилия и адрес лица, ответственного за выполнение измерений по программе аттестации, и других специалистов, задействованных в реализации программы;
- цель программы;
- название и адрес лаборатории или лабораторий, выполняющих программу или части программы (например, отбор, упаковка и рассылка образцов (проб), исследование однородности материала стандартного образца) и число участников;
- описание проб материала СО;
- описание информации, которая предоставляется участникам, и календарный план всех этапов работ;
- предполагаемые сроки начала и окончания измерений;
- информация о методах или методиках, которые могут потребоваться участникам для выполнения измерений (обычно это их рабочие методики);
- перечень сведений, которые должны представить участники, в том числе необходимое количество параллельных измерений, число значащих цифр в результатах измерений, единицы измерения, способ калибровки средства измерения и используемые при этом эталоны, формат выходных данных и т. д.;
- описание степени, до которой должны быть преданы гласности выводы по результатам измерений.

Пример программы экспериментов для подтверждающей лаборатории приведен в приложении А.

Следует также уделить внимание подготовке образцов (проб) стандартного образца перед их рассылкой в лаборатории. Образцы (пробы) должны отбираться от материала СО произвольным образом, количество материала должно быть достаточным для выполнения измерений в каждой лаборатории с учетом возможности случайных потерь при отборе проб или при проведении измерений. Важным является также и упаковка образцов (проб), которая должна обеспечивать удобство в работе и стабильность материала пробы.

Важно, чтобы для материала СО была предварительно оценена характеристика однородности и чтобы материал образца был достаточно однородным с тем, чтобы любые результаты, позже идентифицированные как экстремальные, не приписывались вариации от неоднородности.

Подготовленные образцы (пробы) направляются в участвующие лаборатории для проведения измерений одновременно.

При проведении измерений в лабораториях операторы должны строго выполнять все процедуры, приведенные в МВИ, а также, что крайне важно для нестабильных материалов, сроки проведения измерений. Если совет экспертов предложил некоторые усовершенствования МВИ, то перед началом измерений СО эти усовершенствования должны быть опробованы и усвоены операторами. Результаты измерений должны быть занесены в специальные формы, разработанные советом экспертов. Если в процессе измерений все же произошли отклонения от процедур, предусмотренных в МВИ или в усовершенствованиях, то эти отклонения должны быть обязательно приведены в итоговом отчете лаборатории о проведенных измерениях.

5.3 Оценивание результатов межлабораторного эксперимента

На основании результатов, полученных из аттестующей лаборатории, рассчитывается значение аттестуемой характеристики и ее погрешность в соответствии с алгоритмом, приведенным в разделе 6. Количество результатов, полученных в аттестующей лаборатории, должно быть представительным (не менее 20). При этом эксперимент следует спланировать так, чтобы результаты были получены группами в разные дни и разными операторами, чтобы исключить возможный систематический сдвиг среднего значения, обусловленный временным и человеческим факторами.

После получения результатов измерений от лабораторий, участвующих в работе, проводится их предварительный статистический анализ. Статистическая модель и используемые методы анализа данных должны быть документированы наряду с кратким описанием обоснования их выбора. Соответствующее статистическое моделирование является важным. Особое внимание надо уделить следующим вопросам:

- сходимости, воспроизводимости и правильности результатов проводимых измерений;

- методики, используемые для оценки аттестованного значения;
- число участвующих лабораторий;
- количество повторных измерений, которые проводились на каждом образце (пробе);

- методы, используемые для выявления выбросов результатов.

Анализ результатов измерений, как статистическая задача, предусматривает следующие этапы:

- проверка полученных результатов на наличие грубых промахов;
- обработка выбросов и других нерегулярностей;
- отбраковка, в случае необходимости, лабораторий по соответствующим критериям.

При этом следует применять методы, позволяющие свести к минимуму влияние экстремальных результатов.

Окончательный статистический анализ проводится в соответствии с разделом 7 или 8 в зависимости от выбранной модели межлабораторного эксперимента.

6 Установление аттестуемых характеристик по результатам измерений в одной лаборатории без подтверждающих измерений

Данный раздел посвящен аттестации СО в случае, когда по результатам предварительного межлабораторного сличения или по экспертным оценкам, базирующимся на косвенных данных (включающим, в том числе, и результаты аттестации МВИ), выбрана одна лаборатория. Подтверждающие измерения при этом не проводятся.

Приведенный ниже алгоритм применяют при выполнении следующих требований:

а) характеристики стандартных образцов определяют с применением аттестованных МВИ, для которых известна величина θ - значение неисключенной систематической составляющей погрешности, которое не должно превышать допустимой погрешности аттестации стандартных образцов, установленной в техническом задании;

б) результаты отдельных измерений по МВИ подчиняются нормальному закону распределения.

При установлении аттестованного значения СО – A_{CO} и погрешности аттестованного значения $\Delta(A_{CO})$ проводят многократные измерения аттестуемой характеристики СО. Отдельный результат измерения X_i может быть получен как прямыми, так и косвенными измерениями, то есть значение X_i получают из результатов измерений l величин $a_{1i}, a_{2i}, \dots, a_{li}$:

$$X_i = f(a_{1i}, a_{2i}, \dots, a_{li}). \quad (6.1)$$

Вычисляют среднее значение аттестованного значения по формуле

$$A_{CO} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (6.2)$$

и среднее квадратическое отклонение по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{CO} - X_i)^2}{n-1}}. \quad (6.3)$$

Здесь $n > 15$ – количество параллельных определений (количество параллельных определений может быть уменьшено, если априори известно, что погрешность аттестационного анализа будет удовлетворять условиям технического задания на СО и при малом количестве n).

Проверяют гипотезу о нормальном законе распределения результатов параллельных определений. Несоответствие результатов нормальному распределению, как правило, свидетельствует о промахах при измерениях. В этом случае необходимо тщательно повторить всю серию измерений.

Доверительные границы (интервал) случайной погрешности результата измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$, вычисляют по формуле

$$\varepsilon = \frac{t_{(n-1),0,95} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (6.4)$$

где $t_{(n-1),0,95}$ - коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 для $n-1$ степеней свободы.

Погрешность аттестационного анализа $\pm \Delta_{CO}$ при $P = 0,95$ вычисляют по формуле

$$\Delta_{CO} = \sqrt{\varepsilon^2 + \theta^2}, \quad (6.5)$$

где θ - значение неисключенной систематической составляющей погрешности МВИ, использованной при аттестации СО.

Если результаты получены косвенными измерениями, и для каждой величины $a_{1i}, a_{2i}, \dots, a_{li}$ известны θ_i - значения неисключенной систематической составляющей погрешности, то θ вычисляют по формуле

$$\theta = K \sqrt{\sum_{i=1}^l (\partial f / \partial a_i)^2 \theta_i^2} . \quad (6.6)$$

Коэффициент K принимают равным 1, если одна из составляющих погрешности в три или более раз превышает сумму всех остальных составляющих, в противном случае коэффициент K принимают равным 1,1.

Значение погрешности аттестованного значения $CO \pm \Delta(A_{CO})$ при $P = 0,95$ вычисляют по формуле

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\Delta_{CO}^2 + (1,96 \cdot \sigma_n)^2} , \quad (6.7)$$

где σ_n – среднее квадратическое отклонение погрешности от неоднородности CO .

7 Установление аттестуемых характеристик по результатам измерений в одной лаборатории с подтверждающими измерениями

Данный раздел посвящен аттестации CO в случае, когда по результатам предварительного межлабораторного сличения или по экспертным оценкам, базирующимся на косвенных данных (включающим, в том числе, и результаты аттестации МВИ), выбрано ограниченное количество лабораторий m ($m < 10$), которые могут быть привлечены к аттестации. При этом установлено, что одна из лабораторий может быть признана в качестве аттестующей, то есть ее результаты измерений будут участвовать в расчете аттестованного значения CO и его погрешности, а другие лаборатории могут быть признаны в качестве подтверждающих, то есть их результаты измерений будут использоваться только для подтверждения отсутствия грубых промахов в результате аттестации CO . Практически из-за высокой стоимости и большой трудоемкости работы с ядерными материалами количество лабораторий m не будет превышать шесть - восемь.

Для этого рассчитывают средневзвешенное значение A результатов подтверждающих измерений

$$A = \frac{\sum_{k=1}^m A_k W_k}{\sum_{k=1}^m W_k} , \quad (7.1)$$

$$W_k = \left(\frac{1,96}{\Delta_{COk}} \right)^2 , \quad (7.2)$$

где m – количество лабораторий, участвующих в подтверждающих измерениях;

k – порядковый номер лаборатории;

W_k – статистический вес результата измерения k -ой лаборатории;

A_k – результат измерений, полученный в k -ой лаборатории;

Δ_{COk} – погрешность аттестационного анализа k -ой лаборатории, определенная в соответствии с разделом 6.

Далее рассчитывают погрешность средневзвешенного значения подтверждающих результатов измерений

$$\Delta_{\text{подтв}} = \sqrt{\sum_{k=1}^m \Delta_{COk}^2} \quad (7.3)$$

и проверяют отсутствие значимого расхождения средневзвешенного значения A с результатом, полученным в аттестующей лаборатории A_{amm} по критерию

$$|A - A_{amm}| \leq \sqrt{\Delta_{\text{подтв}}^2 + \Delta_{amm}^2}, \quad (7.4)$$

где Δ_{amm} – погрешность результата A_{amm} , полученного в аттестующей лаборатории.

Если критерий (7.4) выполняется, то результаты аттестации признаются удовлетворительными, а аттестация – состоявшейся. Стандартному образцу присваивается аттестованное значение A_{CO} , равное A_{amm} , с погрешностью $\pm\Delta(A_{CO})$, равной Δ_{amm} .

Если имеет место значимое расхождение средневзвешенного результата подтверждающих лабораторий с результатом аттестующей лаборатории, то совет экспертов должен проанализировать причины неудовлетворительного результата и разработать план дальнейших действий. Например, может оказаться, что один из подтверждающих результатов имеет наибольший статистический вес (наименьшее значение Δ_{COk}) при наибольшем отклонении результата измерения A_k от результата аттестующей лаборатории. При этом если в подтверждающих измерениях участвовало еще несколько лабораторий, может быть принято решение об исключении данного результата из группы подтверждающих и проведен повторный расчет по оценке значимости расхождений. И, вероятно, результат будет положительным, аттестация стандартного образца будет признана состоявшейся. Если же в подтверждающих измерениях участвовало всего две лаборатории, то, очевидно, что такой «аномальный» результат исключать нельзя. Целесообразно спланировать и провести дополнительный эксперимент по подтверждению результатов аттестационных измерений, возможно с привлечением новой лаборатории. При получении вновь

неудовлетворительных результатов аттестация СО признается неудачной и должна быть назначена другая аттестующая лаборатория. Эксперимент по аттестации СО при этом должен быть проведен заново.

8 Установление метрологических характеристик СО по результатам измерений нескольких лабораторий

8.1 Применение нескольких аттестованных МВИ, основанных на различных методах

Предполагается, что для аттестации СО применяются аттестованные МВИ, основанные на различных методах и имеющие разные погрешности, например, для определения массовой доли урана применяются МВИ, использующие титриметрические и кулонометрические способы измерений. В этом случае применяемые МВИ могут иметь значимые систематические расхождения друг с другом. Поэтому, перед расчетом аттестованного значения СО следует убедиться в отсутствии этих расхождений.

Если по двум различным МВИ получены в соответствии с разделом 7 значения аттестуемой характеристики СО, равные A_1 и A_2 , и соответствующие погрешности аттестационного анализа Δ_{CO1} и Δ_{CO2} , то разность $|A_1 - A_2|$ считают незначимой, если

$$|A_1 - A_2| \leq \sqrt{\Delta_{CO1}^2 + \Delta_{CO2}^2} . \quad (8.1)$$

П р и м е ч а н и е – Условие (8.1) справедливо, если неоднородностью материала СО можно пренебречь. В противном случае в (8.1) и далее вместо значений погрешности аттестационного анализа Δ_{COi} необходимо использовать значения погрешности Δ_{COk} , полученные с учетом неоднородности, что в случае большой неоднородности материала приведет в конечном итоге и к большому значению погрешности аттестации СО.

Условие (8.1) необходимо проверить для всех пар использованных МВИ. Если оно выполняется, то в качестве аттестованного значения стандартного образца A_{CO} принимают средневзвешенное значение

$$A_{CO} = \frac{\sum_{k=1}^m A_k W_k}{\sum_{k=1}^m W_k} , \quad (8.2)$$

$$W_k = \left(\frac{1,96}{\Delta_{COk}} \right)^2 , \quad (8.3)$$

где k – порядковый номер МВИ,

m – количество МВИ.

Если условие (8.1) не выполняется только для одной пары из использованных МВИ, это означает, что между результатами, получаемыми по этим МВИ, имеются значимые систематические расхождения. В этом случае предпочтение отдается результатам, полученным по МВИ, обеспечивающим наименьшую погрешность аттестации СО и использующим абсолютные методы измерений. Величина разности $A_{CO} - A_u$ (где A_u – принятое опорное значение A_{CO}) используется в качестве поправки при дальнейшем рассмотрении результатов межлабораторного эксперимента.

8.2 Анализ результатов межлабораторного эксперимента

Целью аттестации СО методом межлабораторного эксперимента является уменьшение погрешности аттестации СО за счет уменьшения составляющей погрешности, обусловленной факторами воспроизводимости (разные средства измерений, разные исполнители, разное время проведения измерений и т.д.), а также выявление возможной некорректности определения этой составляющей при аттестации МВИ или неправильности применения МВИ в отдельных лабораториях, приводящей к увеличению погрешности измерений.

При измерениях применяют, как правило, одну аттестованную МВИ. Возможно применение нескольких аттестованных МВИ, но между применяемыми МВИ не должно быть значимых систематических расхождений (пункт 8.1). В противном случае в результаты измерений должны быть внесены поправки в соответствии с 8.1. Предполагается, что таким образом получены m значений результатов измерений аттестуемой характеристики СО - A_k и соответствующие погрешности аттестационного анализа Δ_{COk} (k от 1 до m).

Вычисляют статистические веса W_k по формуле (8.3) и средневзвешенное значение результатов измерений A_{CO} по формуле (8.2), в которых в качестве m берется количество представленных результатов, а в качестве k – порядковый номер измерения.

Вычисляют взвешенные отклонения

$$Z_k = (A_k - A_{CO})\sqrt{W_k}. \quad (8.4)$$

Вычисляют величину F (взвешенную сумму квадратов отклонений)

$$F = \sum_{k=1}^m Z_k^2 \quad (8.5)$$

и проверяют значимость расхождений результатов измерений.

Расхождения являются незначимыми, если

$$F \leq \chi^2_{(m-1),0,95}, \quad (8.6)$$

где $\chi^2_{(m-1),0,95}$ – 95 % квантиль χ^2 -распределения с $(m-1)$ степенью свободы.

Если расхождения являются значимыми, то необходимо повторить расчеты, не включая результат с наибольшим по модулю взвешенным отклонением.

Если после этого критерий (8.6) будет выполнен, это означает, что в лаборатории, чей результат был исключен, неправильно применяется МВИ, что приводит к увеличению фактической погрешности измерений в сравнении с приписанным значением. Этот результат следует отбросить.

Если критерий (8.6) не выполнен и после исключения результата с наибольшим по модулю взвешенным отклонением, это означает, что при аттестации МВИ составляющая погрешности, обусловленная факторами воспроизводимости, была занижена. В этом случае МВИ подлежит переаттестации. Полученные результаты можно использовать для аттестации СО, но значение погрешности аттестационного анализа будет большим (см. формулу (8.9)).

Если критерий (8.6) выполнен, то вычисляют значения

$$\Delta_T = \frac{1,96}{\sqrt{\sum_{k=1}^m W_k}}, \quad (8.7)$$

$$\Delta_{\mathcal{E}} = 1,96 \sqrt{\frac{F}{(m-1) \sum_{k=1}^m W_k}}. \quad (8.8)$$

В качестве погрешности аттестационного анализа Δ_{CO} принимают наибольшее из значений $\Delta_{\mathcal{E}}$, Δ_T .

Если критерий (8.6) не выполнен, то погрешность аттестационного анализа Δ_{CO} вычисляют по формуле

$$\Delta_{\mathcal{E}} = t_{(m-1),0,95} \sqrt{\frac{F}{(m-1) \sum_{k=1}^m W_k}}, \quad (8.9)$$

где $t_{(m-1),0,95}$ – 95 % квантиль распределения Стьюдента с $(m-1)$ степенями свободы.

Значение погрешности аттестованного значения СО $\Delta(A_{CO})$ вычисляют по формуле (6.7).

Пример применения описанного алгоритма приведен в приложении Б.

Приложение А (рекомендуемое)

Пример программы экспериментов по аттестации СО

ПРОГРАММА
проведения подтверждающих измерений содержания урана в материале стандартного
образца состава закиси-окиси урана
гравиметрическим методом с пероксидным осаждением
в лабораториях (*наименование лабораторий*)

В рамках программы разработки и создания Российских стандартных образцов состава для разрушающих методов анализа, которые планируется использовать в целях контроля и учета ядерных материалов, ОАО «ВНИИ неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (г. Москва) проводит разработку стандартного образца содержания урана в закиси-окиси урана.

Ответственные лица и исполнители: _____.

Материал стандартного образца изготовлен в ОАО «УЭХК» (г. Новоуральск). Ответственные исполнители: _____.

Программа разработана в целях регламентации проведения измерений массовой доли урана в материале стандартного образца (СО) состава закиси-окиси урана (U_3O_8) гравиметрическим методом с пероксидным осаждением.

Лаборатории-участники подтверждающих измерений: _____
_____.

Характеристика материала СО

Материал СО – мелкодисперсный порошок закиси-окиси урана, приготовленный путем пирогидролиза тетрафторида урана высокой чистоты.

Содержание примесей металлов в материале СО приведено в таблице А.1. Результаты получены масс-спектрометрическим методом.

Суммарное содержание примесей (металл + неметалл) – не более 0,004 у.м.д., % .

Средняя атомная масса урана – 238,044 а.е.м.

Т а б л и ц а А.1 – Примесный состав материала СО

Элемент	Условная массовая доля элемента (по отношению к U), $\cdot 10^4$, %	Элемент	Условная массовая доля элемента (по отношению к U), $\cdot 10^4$, %
Серебро	<0,1	Эрбий	<0,05
Алюминий	<0,1	Европий	<0,05
Бор	<1	Гадолиний	<0,05
Барий	<1	Индий	<0,05
Бериллий	<0,1	Калий	<2
Висмут	<0,1	Литий	<0,1
Кальций	<2	Магний	0,45
Кадмий	<0,05	Марганец	<0,1
Кобальт	<0,05	Молибден	<0,05
Хром	0,22	Натрий	0,8
Медь	0,07	Никель	0,6
Диспрозий	<0,05	Свинец	<0,1
Самарий	<0,05	Ванадий	<0,05
Олово	<0,05	Вольфрам	<0,05
Стронций	<0,05	Цинк	0,3
Титан	<0,1	Железо	1,0
Сумма примесей < 12			

Маркировка, тара и упаковка проб

Материал СО расфасован в стеклянные флаконы по 15 грамм. Флакон помещается в сертифицированный транспортный контейнер типа УКТИА-СОТ. В каждую лабораторию направляется одна упаковка.

Флакон и контейнер маркируются. Маркировка на флаконе: «Проба материала СО U_3O_8 № ... ». Маркировка на контейнере: «Программа аттестационных измерений стандартного образца U_3O_8 . Проба № Координатор программы ОАО «ВНИИНМ», г. Москва».

Требования безопасности

Условия работы и хранения материала стандартного образца состава закиси-окиси урана должны соответствовать требованиям, установленным в следующих нормативных документах:

- Основные правила безопасной работы в химических лабораториях, изд-во «Химия», М.-Л., 1979 г.;

- Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009;

- Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности

ОСПОРБ-99/2010;

- ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования;

- ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

- ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

При транспортировании следует руководствоваться документом НП 053-04 «Правила безопасности при транспортировании радиоактивных материалов».

Схема измерений

а) Взять для измерений 15 навесок материала стандартного образца и три пробы какого-либо аттестованного СО (ГСО, ОСО, NBS, NBL). Массы проб – в соответствии с МВИ, не менее 600 мг.

б) Провести три серии измерений. В каждой серии измерить одну пробу аттестованного СО, пять проб материала аттестуемого стандартного образца и три «холостых» пробы.

в) Серии измерений провести с временными интервалами, т.е. каждую следующую серию измерений (включая процедуру растворения проб) начинать после завершения предыдущей.

г) Измерения следует завершить в течение двух месяцев после получения материала стандартного образца в лабораторию, но не позже

Рекомендации по выполнению измерений

а) Перед проведением анализа прокалить материал СО при температуре 900 °С в течение 1 часа на воздухе.

б) Растворение проб проводить в высоких стаканах вместимостью 250 см³, закрытых стеклом. Возможно проведение растворения в СВЧ-печи.

в) После осаждения обеспечить выдержку осадка пероксида урана в течение 12 - 15 часов (оставить на ночь).

г) Для фильтрации осадка пероксида урана, по возможности, использовать фильтры «белая лента» диаметром (9 – 11) см, изготовленные по ТУ 6-09-1678-95, изготовитель АО «ЭКРОС» (эти фильтры дают низкие и стабильные значения массы золы).

Перед фильтрованием осадка обработать фильтры непосредственно на воронке горячей дистиллированной водой, наполняя полностью фильтры четыре раза (обработка фильтров горячей водой позволяет получить минимальные и более стабильные значения массы золы фильтров).

д) Перед фильтрованием палочкой перемешать осадок и вылить часть раствора на фильтр. Первую порцию фильтрата возвратить в стакан и далее продолжить фильтрацию в соответствии с методикой. В случае прохождения осадка через фильтр эту операцию повторить 2-3 раза. После фильтрации и промывки осадок на фильтре оставить на ночь для высушивания.

е) На следующий день фильтры с осадками осторожно перенести в платиновые тигли, поместить в холодную муфельную печь, включить температуру нагрева 300 °С. При этой температуре происходит озоление (сжигание) фильтров. После визуальной проверки полноты озоления фильтров включить нагрев до температуры 900 °С. При этой температуре прокалить тигли в течение двух часов.

Представление результатов

Результаты измерений массовой доли урана представить в виде таблицы (таблица А.2).

Измерения уже аттестованного СО позволяют контролировать систематическую погрешность МВИ в процессе аттестации.

Т а б л и ц а А.2 – Форма представления результатов измерений

№ серии	Дата измерения	№ пробы	X , м.д., %	Масса золы «холодного» опыта, г
I		1 (СО)		$m_{хол1}$
		2 (материал СО)		$m_{хол2}$
		3 (материал СО)		$m_{хол3}$
		4 (материал СО)		
...	

П р и м е ч а н и е – Дополнительно указать:

- наименование использованного в анализе аттестованного СО и его метрологические характеристики;
- тип весов и погрешность взвешивания.

Ответственный за организацию измерений,
должность

Ф.И.О.

Приложение Б (рекомендуемое)

Пример применения алгоритмов расчета аттестованного значения и погрешности

Проиллюстрируем описанные алгоритмы числовым примером из реальной практики. В качестве примера рассмотрена аттестация стандартного образца состава закиси-оксида урана. Аттестуемой характеристикой является массовая доля урана общего.

Стандартный образец был аттестован в лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИНМ» (НМ-М) с использованием прецизионной гравиметрической методики с пероксидным осаждением, а затем с целью подтверждения результата аттестационных измерений материал стандартного образца был разослан в следующие лаборатории:

- в аналитическую лабораторию ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» (РИ);

- в аналитическую лабораторию ОАО «Уральский электрохимический комбинат» (УЭХК);

- в аналитическую лабораторию ФГУП «НИИ НПО «Луч» (Луч);

- в аналитическую лабораторию ОАО «ВНИИНМ» (НМ-А).

В скобках приведены сокращения названий организаций. Данные организации были выбраны, как наиболее компетентные, имеющие большой опыт работы и, что очень существенно, применявшиеся в этих организациях методики были аттестованы (за исключением кулонометрической методики аналитической лаборатории ОАО «ВНИИНМ»).

Результаты измерений приведены в таблице Б.1. В настоящем примере использованы следующие сокращенные наименования методик:

- «Гр» – гравиметрическая методика с пероксидным осаждением (не прецизионный вариант);

- «ПГр» – гравиметрическая методика с пероксидным осаждением (прецизионный вариант);

- «Кл» - кулонометрическая методика с контролируемым потенциалом;

- «ДГ» - методика потенциометрического титрования Дэвиса-Грэя;

- «Тит» - методика высокопрецизионной титриметрии НБЛ.

Т а б л и ц а Б.1 – Результаты измерений

Организация	МВИ	A_k	Δ_k	W_k	$A_k W_k$	Z_k	Z_k^2	χ^2	$W_{n,k}$
НМ-М	ПГр	84,784	0,016	15006	1272290	0,255	0,065	11,07	0,855
РИ	ДГ	84,763	0,06	1067	90451,54	-0,618	0,382		0,061
УЭХК	Гр	84,787	0,12	267	22619,29	0,083	0,007		0,015
Луч	Гр	84,742	0,12	267	22607,28	-0,652	0,425		0,015
Луч	ДГ	84,791	0,16	150	12723,95	0,111	0,012		0,009
НМ-А	Кл	84,778	0,07	784	66465,95	-0,110	0,012		0,045
Сумма				17541	1487158	-	0,903	-	-
Средн.		84,774		Ср.взвеш.	84,782				
СКО		0,019		Δ_{Σ}	0,0063				
$\Delta_{\text{ГОСТ}}$		0,019		$\Delta_{\text{Г}}$	0,015				

Примечание - $\Delta_{\text{ГОСТ}}$ – погрешность СО, рассчитанная в соответствии с ГОСТ 8.532.

Средние результаты измерений массовой доли урана приведены в столбце 3. Для всех методик были оценены погрешности измерений для $P = 0,95$ в соответствии с разделом 6. Эти значения приведены в столбце 4. Легко убедиться с использованием критерия (8.1), что различные методики не имеют значимых систематических расхождений друг относительно друга. Поэтому дальнейшие расчеты проводились по формулам (8.2) – (8.9). Вычисления проводились с использованием электронных таблиц Microsoft Excel. В столбце 5 приведены вычисленные по формуле (8.3) статистические веса W_k . Средневзвешенное значение результатов измерений A , вычисленное по формуле (8.2), составило 84,782 %.

Далее вычисляли взвешенные отклонения по формуле (8.4) (столбец 7) и взвешенную сумму квадратов отклонений F , которая составила 0,903. Критерий (8.6) выполнен, поскольку значение квантиля χ^2 -распределения для $m = 5$ составило 11,07.

Далее по формулам (8.8) и (8.9) вычисляли значения $\Delta_{\text{Э}}$, $\Delta_{\text{Т}}$. В качестве погрешности аттестационного анализа принято наибольшее из значений $\Delta_{\text{Э}}$, $\Delta_{\text{Т}}$, т.е. $\Delta_{\text{Т}} = \pm 0,015$ %, $P = 0,95$. Полученное значение погрешности практически не отличается от погрешности, полученной основной аттестующей лабораторией - лабораторией метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИНМ» ($\pm 0,016$ %). Иными словами, применение схемы межлабораторного эксперимента с участием всех лабораторий в определении аттестованного значения практически не привело к уменьшению погрешности. Это произошло потому, что погрешность результатов измерений этой лаборатории намного меньше, чем погрешности результатов измерений всех других лабораторий и в результате вклад других лабораторий в результаты аттестации стандартного образца очень мал. Это иллюстрируется значениями нормированных статистических весов

$$W_{nk} = \frac{W_k}{\sum_{k=1}^m W_k}, \quad (\text{Б.1})$$

приведенных в столбце 10. Например, статистический вес лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИНМ» в $0,855/0,015 = 57$ раз больше статистического веса ОАО «УЭХК». Поэтому в рассмотренном примере результаты других лабораторий могут быть использованы только для подтверждения (отсутствия грубого промаха) результата основной лаборатории, что, собственно, и было сделано.

Межлабораторный эксперимент может привести к уменьшению погрешности аттестации стандартного образца, если две или более лабораторий имеют близкие погрешности. Проиллюстрируем это на таком примере. Кроме приведенных выше результатов лаборатория метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИНМ» провела измерения материала стандартного образца и по методике высокоточной титриметрии НБЛ. К сожалению, на момент аттестации стандартного образца эта методика не была аттестована. Поэтому включение полученных по ней результатов в схему расчетов некорректно. Тем не менее, для целей иллюстрации мы сделали это. При оценке погрешности результатов измерений случайная составляющая рассчитывалась обычным способом, а в качестве неисключенной систематической составляющей было принято значение погрешности аттестации американского стандартного образца CRM-129 ($\pm 0,015$ %), по которому осуществлялся контроль качества измерений. Принятое для расчетов значение погрешности измерений массовой доли урана в стандартном образце составило $\pm 0,017$ %.

В таблице Б.2 приведены результаты расчетов, включающие результаты измерений по титриметрической методике.

Т а б л и ц а Б.2 – Результаты расчетов, включающие результаты измерений по титриметрической методике

Организация	МВИ	A_k	Δ_k	W_k	$A_k W_k$	Z_k	Z_k^2	χ^2	$W_{n,k}$
НМ-М	ПГр	84,784	0,016	15006	1272290	-0,225	0,051	12,592	0,487
РИАН	ДГ	84,763	0,06	1067	90451,54	-0,746	0,556		0,035
УЭХК	Гр	84,787	0,12	267	22619,29	0,019	0,000		0,009
Луч	Гр	84,742	0,12	267	22607,28	-0,716	0,513		0,009
Луч	ДГ	84,791	0,16	150	12723,95	0,063	0,004		0,005
НМ-А	Кл	84,778	0,07	784	66465,95	-0,219	0,048		0,025
НМ-М	Тит	84,791	0,017	13293	1127104	0,595	0,355		0,431
Сумма				30834	2614262	-	1,527		-
Средн.		84,777		Ср.взвеш.	84,786	-	-	-	-
СКО		0,018		$\Delta_{\text{э}}$	0,0056	0,0070	-	-	-
$\Delta_{\text{ГОСТ}}$		0,017		$\Delta_{\text{Г}}$	0,011	-	-	-	-

Погрешность удалось уменьшить до $\pm 0,011$ %, причем основной вклад в аттестованное значение и в уменьшение погрешности дали две методики – прецизионная гравиметрическая методика и титриметрическая методика. Почти такую же погрешность ($\pm 0,012$ %) мы получим, если включим в расчет только эти две методики. Этот расчет приведен в таблице Б.3.

Т а б л и ц а Б.3 – Расчет по двум МВИ

Организация	МВИ	A_k	Δ_k	W_k	$A_k W_k$	Z_k	Z_k^2	χ^2
НМ-М	ПГр	84,784	0,016	15006	1272290	-0,403	0,162	3,841
НМ-М	Тит	84,791	0,017	13293	1127104	0,428	0,183	
Сумма				28299	2399394	-	0,345	-
Средн.		84,788		Ср.взвеш.	84,787	-	-	-
СКО		0,005		$\Delta_{\text{э}}$	0,0028	0,031	-	-
$\Delta_{\text{ГОСТ}}$		0,044		$\Delta_{\text{Г}}$	0,012	-	-	-

В таблицах Б.1 – Б.3 также приведены результаты расчетов аттестованного значения и погрешности по следующей методике. В качестве аттестованного значения бралось среднее арифметическое всех результатов, включаемых в расчет

$$A = \frac{\sum_{k=1}^m A_k}{m}, \quad (\text{Б.2})$$

а погрешность вычислялась по формуле

$$\Delta_{\text{ГОСТ}} = \frac{t\sigma}{\sqrt{m}}, \quad (\text{Б.3})$$

где $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m (A_k - A)^2}{m-1}}$. (Б.4)

Такая методика расчета за небольшими отклонениями описана в ГОСТ 8.532. Отличия этого алгоритма от описанного в ГОСТ 8.532 следующие: ГОСТ 8.532 требует, чтобы количество лабораторий было не менее 10; среднее квадратическое отклонение вычисляется иначе – не по формуле (Б.4). Как видно из таблиц, полученные значения $\Delta_{\text{ГОСТ}}$ значительно больше рассчитанных нами выше. О неприменимости ГОСТ 8.532 при малом количестве лабораторий уже говорилось выше. Кроме того, алгоритм расчета по формулам (Б.2) - (Б.4) не учитывает того, что результаты измерений, полученные в разных лабораториях и по разным методикам, неравноточны. Алгоритм, рекомендуемый настоящим документом, свободен от этих недостатков.