



**ВНИИМ**

ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
метрологии им. Д.И.Менделеева"

**СТАБИЛЬНОСТЬ  
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ.  
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКА  
ГОДНОСТИ**

[www.vniim.ru](http://www.vniim.ru)

Студенок В.В.  
Заместитель заведующего отделом ГССО  
УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»



**ВНИИМ**

им. Д.И.Менделеева

**Срок годности стандартного образца**  
**period of validity**

интервал времени, в течение которого изготовитель СО  
гарантирует его стабильность

## Действующие нормативные документы

**Р 50.2.031-2003** Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности

**РАЗРАБОТАНЫ** Федеральным государственным унитарным предприятием "Уральский научно-исследовательский институт метрологии" (ФГУП "УНИИМ")

Дата введения 1 декабря 2003 г.

**Область применения** Настоящие рекомендации распространяются на стандартные образцы (СО) состава и свойств веществ и материалов и устанавливают последовательность экспериментальных операций при исследовании стабильности СО, алгоритм обработки результатов для оценивания срока годности экземпляров СО, устанавливаемого в документации на тип СО.

## Действующие нормативные документы

**РМГ 93-2015 ГСИ.** Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов

**РАЗРАБОТАН** Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии Госстандарта России (ФГУП «УНИИМ»)

Дата введения 2017-01-01

**Область применения.** Настоящие рекомендации распространяются на стандартные образцы состава и свойств веществ материалов и устанавливают алгоритмы оценивания их метрологических характеристик.



## Действующие нормативные документы

**ГОСТ ISO Guide 35-2015** Стандартные образцы. Общие принципы сертификации (аттестации).

**ISO Guide 35:2017** Стандартные образцы. Руководство по характеристике и оцениванию однородности и стабильности.

**ПОДГОТОВЛЕН** Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии Госстандарта России (ФГУП «УНИИМ»)

Дата введения 2016-12-01

**Область применения.** В настоящем стандарте рассмотрены статистические принципы, способствующие пониманию и разработке надежных методов приписывания значений параметров стандартного образца, включая оценку связанной с ними неопределенности и установления их метрологической прослеживаемости.

**Р 50.2.031-2003**

**РМГ 93-2015**

**- конкретная последовательность действий (формулы)**

**ГОСТ ISO Guide 35-2015**

**ISO Guide 35:2017**

**- только статистические модели и не приводит формул**





## Актуальность

- Необходимость гармонизации подходов изложенных в Р 50.2.031 с международной практикой, описанной в ISO Guide 35;
- Р 50.2.031 не учитывает необходимость оценки стандартного отклонения и стандартной неопределенности от нестабильности аттестуемой характеристики;
- алгоритмы, изложенные в Р 50.2.031, предполагают сглаживание полученных оценок погрешности, что приводит к завышенным оценкам назначаемого срока годности;
- в ISO Guide 35 даны общие принципы без конкретизации подходов для оценки характеристик стабильности;
- в ISO Guide 35 нет четких критериев выбора продолжительности исследования и необходимого количества результатов измерений.

# Оценивание стабильности стандартных образцов

## Установление срока годности

### Классический план эксперимента

Необходимым условием применения предложенной методики оценивания стабильности является установление целевого срока годности СО и/или одной из характеристик точности от нестабильности:

- стандартное отклонение погрешности от нестабильности;
- стандартная неопределенность от нестабильности;
- доверительные границы погрешности от нестабильности.

Исследование стабильности проводят после приготовления и фасовки материала СО.

**Стабильность должна быть исследована в конечной упаковке, поставляемой потребителю.**

При исследовании стабильности в течение некоторого периода получают  $N$  результатов измерений аттестуемой характеристики  $\tilde{X}_n$  ( $n=0, 1, \dots, N-1$ )

условия выбора числа измерений  $N$

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



# Оценивание стабильности стандартных образцов

## Установление срока годности

### Классический план эксперимента

В основе описанной модели лежит предположение, что аттестованное значение состава или свойства СО может меняться во времени, предполагается линейная модель такого поведения

$$X(\tau) = X_0 + a \cdot \tau, \quad \tau \geq 0, \quad (2)$$

где  $X_0$  – установленное аттестованное значение СО;  
 $a$  – угловой коэффициент линейного уравнения;  
 $\tau$  – интервал времени.

Находят оценки параметров линейной модели методом наименьших квадратов:

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

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

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

# Оценивание стабильности стандартных образцов

## Установление срока годности

### Классический план эксперимента

статистические оценки среднеквадратических отклонений (СКО) остатков регрессии и прогнозируемого значения:

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

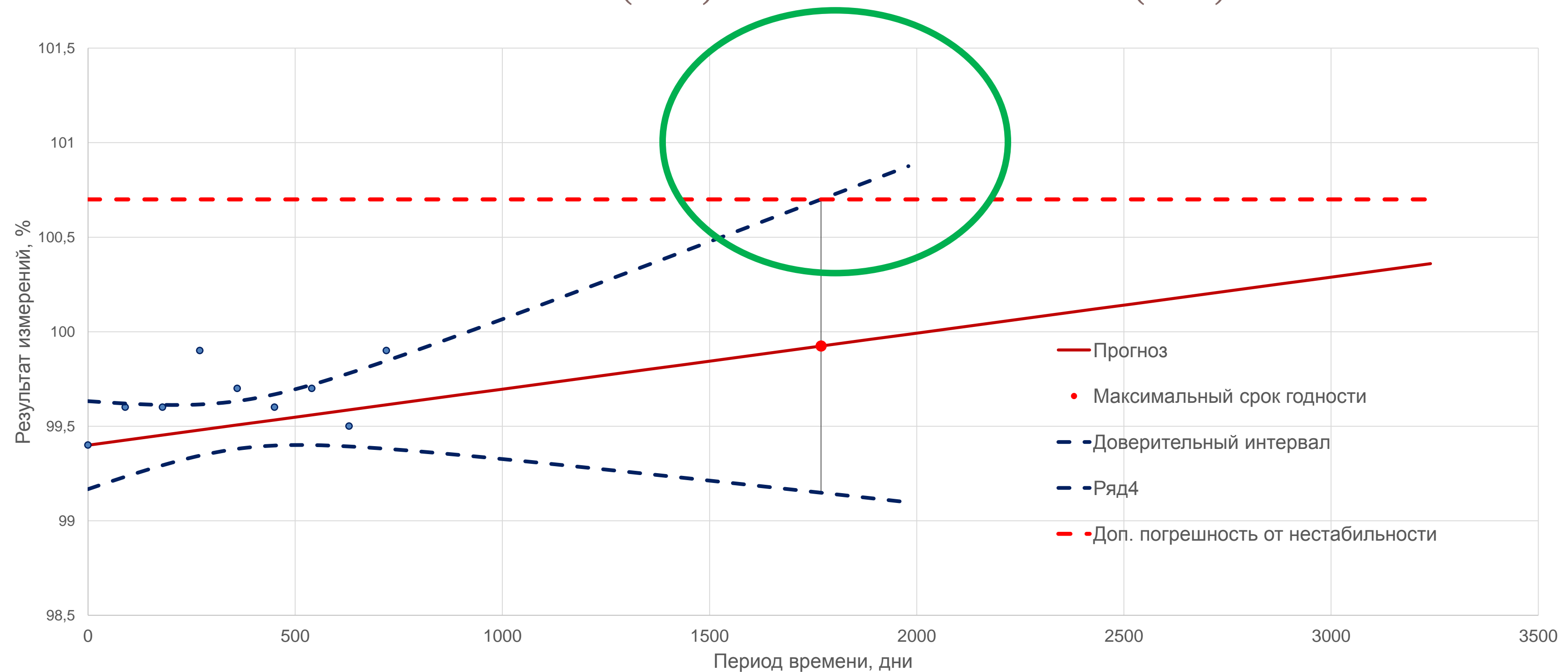
$$S(\hat{X}(\tau)) = S(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(\tau - \bar{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1} (\tau_n - \bar{\tau})^2}}. \quad (6)$$

Ввиду того, что аттестованное значение СО на протяжении всего срока годности ( $\tau_r$ ) должно находиться внутри доверительного интервала с учетом прогнозируемого значения аттестуемой характеристики, должно выполняться неравенство

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

Аттестованное значение СО на протяжении всего срока годности ( $\tau_r$ ) должно находиться внутри доверительного интервала с учетом прогнозируемого значения аттестуемой характеристики:

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





# Оценивание стабильности стандартных образцов

## Установление срока годности

### Классический план эксперимента

Возможны два варианта оценивания характеристик стабильности СО:

1. Установление погрешности от нестабильности на основании целевого срока годности

$$\hat{\Delta}_T(\tau_r) = |\hat{a}| \cdot \tau_r + t_{p,N-2} \cdot S(\hat{X}(\tau_r)); \quad (8)$$

2. Определение срока годности ( $\hat{\tau}_r$ ) на основании целевой погрешности от нестабильности ( $\Delta T$ )

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

или на основании целевой стандартной неопределенности/стандартного отклонения погрешности от нестабильности ( $u_{stab}$ )

$$\frac{1}{N} + \frac{(\hat{\tau}_r - \bar{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1} (\tau_n - \bar{\tau})^2} = \frac{u_{stab}^2 - \left( \frac{\hat{a} \cdot \hat{\tau}_r}{\sqrt{3}} \right)^2}{S(\varepsilon)^2}. \quad (10)$$

# Оценивание стабильности стандартных образцов

## Установление срока годности

### Изохронное исследование стабильности

Продолжительность времени исследования при ускоренном старении материала СО определяется исходя из предполагаемого срока годности экземпляра СО. Если фактором нестабильности СО является температура хранения СО, то период исследования нестабильности СО при ускоренном старении определяют согласно правилу Вант-Гоффа по формуле

$$\tau_v = \tau_r / \gamma^{\frac{T_1 - T_0}{10}}, \quad (11)$$

где  $\tau_v$  – период исследования нестабильности СО при ускоренном старении;

$\tau_r$  – предполагаемый срок годности СО при температуре хранения;

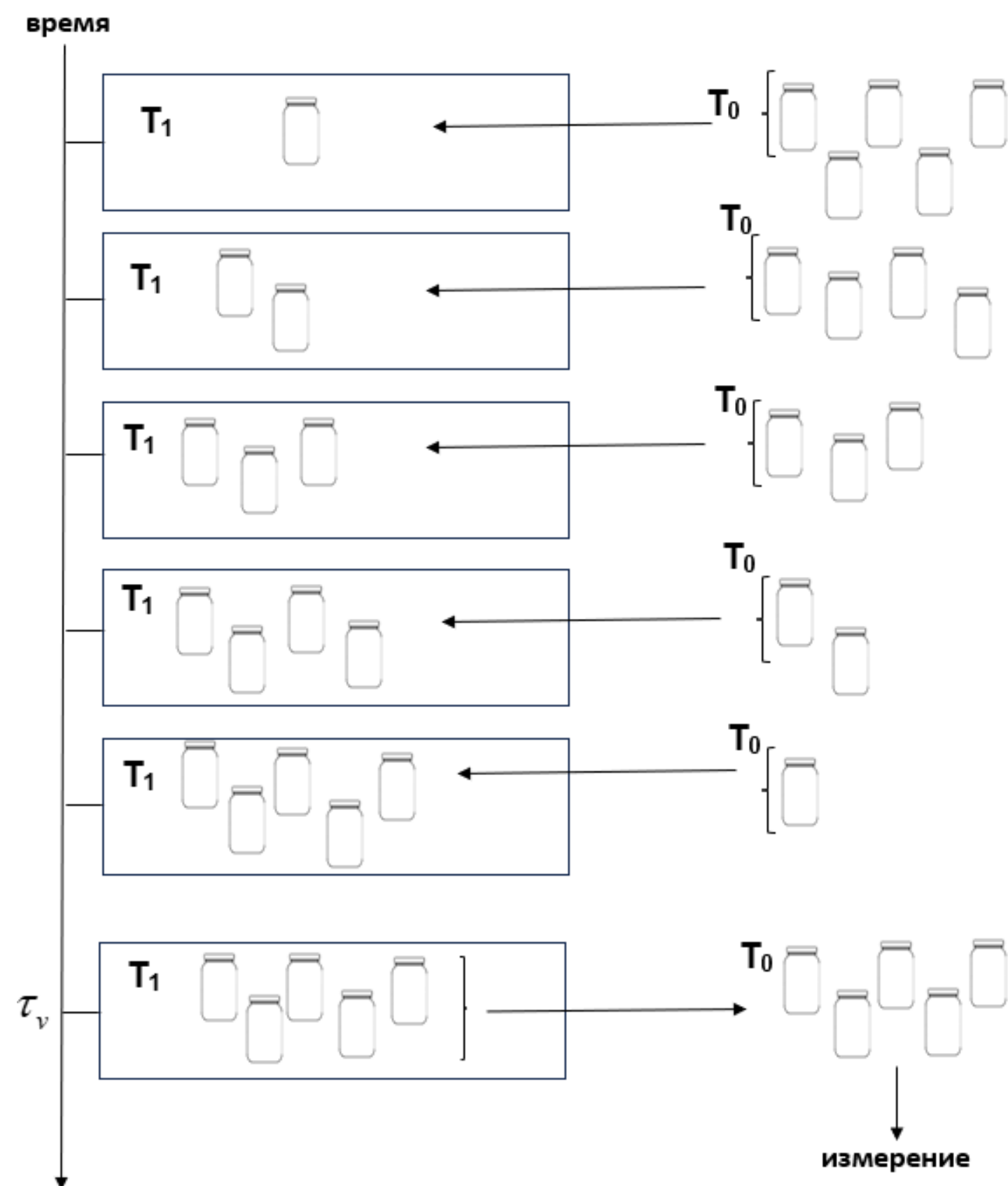
$T_0, T_1$  – температура хранения материала СО и температура хранения СО при ускоренном старении;

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции (от 2 до 4)

# Оценивание стабильности стандартных образцов

## Установление срока годности

### Изохронное исследование стабильности



в расчетах значения  $\tau_{v,1}, \dots, \tau_{v,N-1}$  необходимо привести к нормированным используя уравнение

$$\tau_n = \tau_{v,n} \cdot \gamma^{\frac{T_1 - T_0}{10}} \tag{12}$$

№ экз	Время хранения при $T_1, \tau_{v,n}$	Время, приведенное к нормированным условиям хранения	Результат измерений аттестуемой характеристики
5	$\tau_{v,1}$	$\tau_1$	
4	$\tau_{v,2}$	$\tau_2$	
3	...	...	
2	...	...	
1	$\tau_{v,N-1}$	$\tau_{N-1}$	



Оценивание стабильности стандартных образцов

Установление срока годности

Изохронное исследование стабильности

Экспериментальное определение температурного коэффициента скорости реакции

Для оценки коэффициента  $\gamma$  необходимо определить величины  $\tau_v$  и  $\tau_x$ . Для этого необходимо провести эксперимент при разных температурах хранения СО.

Выбирают такую  $T_x$  чтобы  $T_0 \leq T_x \ll T_1$

$$\gamma = \left( \frac{\tau_v}{\tau_x} \right)^{10/T_1 - T_x} \quad (13)$$

По аналогии с описанным выше подходом проводят эксперимент по оцениванию стабильности при  $T_x$  и  $T_1$ .

Выбор продолжительности исследований при  $T_1$  производят по формуле (11) при  $\gamma=2$ .

Получают  $N$  результатов измерений при  $T_x$  и  $T_1$  в течение  $\tau_v$ .

Рассчитывают соответствующие коэффициенты линейной регрессии  $a_x$  и  $a_v$

Вычисление  $\gamma$  проводят по формуле

$$\gamma = \left( \frac{\hat{a}_v}{\hat{a}_x} \right)^{10/T_1 - T_x} \quad (14)$$

# Оценивание стабильности материала стандартных образцов Установление срока годности

## Экспериментальная часть

СО состава кодеина основания

$\Delta_{дон}=2,0\%$

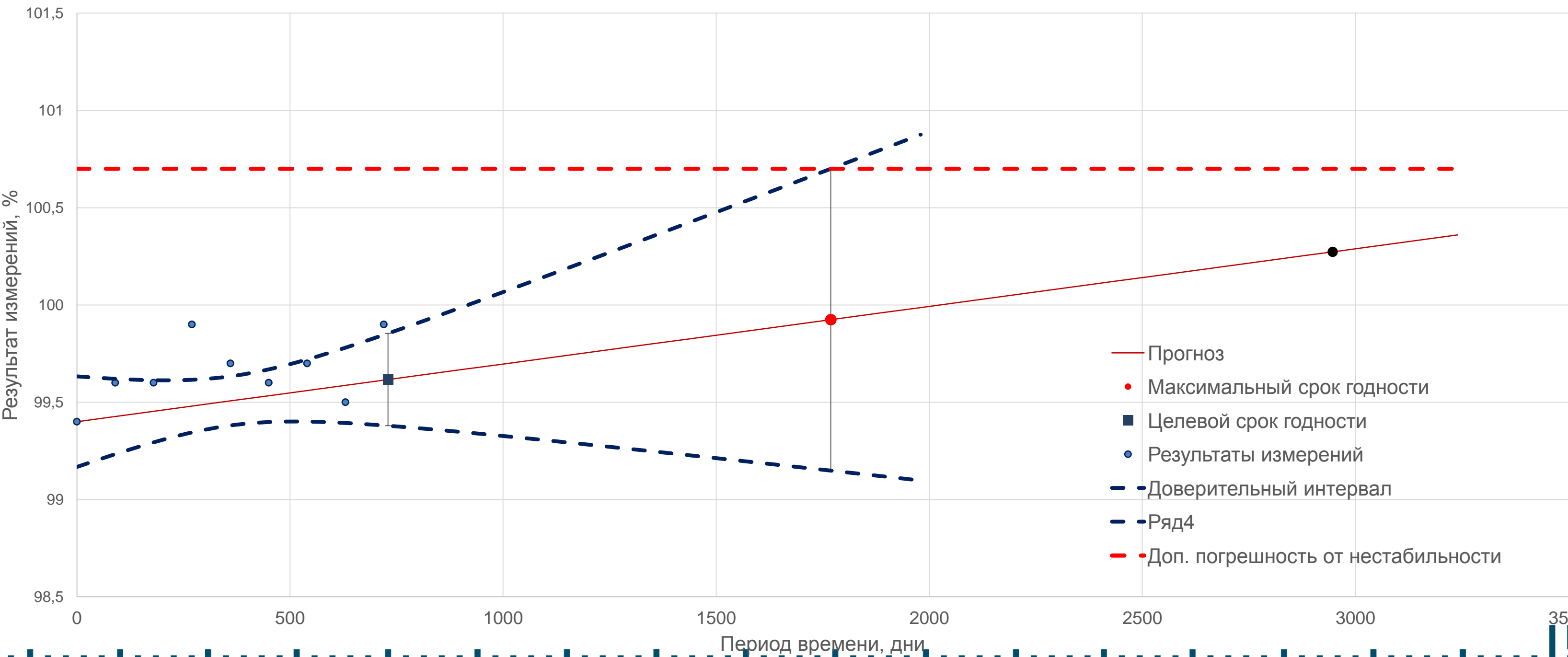
Предполагаемый срок годности – **2 года (730 дней)**

Стандартное отклонение промежуточной прецизионности применяемой методики измерений  $S_f=0,5\%$

$$\Delta_t = \frac{2}{3} \Delta_{дон} = 1.3$$

$$r = \frac{S}{\Delta_t} = \frac{0.5}{1.3} = 0.4$$

Минимальное количество измерений для исследования нестабильности **N=4**



# Оценивание стабильности материала стандартных образцов Установление срока годности

## Экспериментальная часть

СО массовой доли серы в нефти

$\Delta_{don}=0.024 \%$

На момент начала эксперимента по оценке стабильности уже известны:

$u_{char}=0,0016 \%$       $u_h=0,0004 \%$

Допускаемое значение стандартной неопределенности от нестабильности

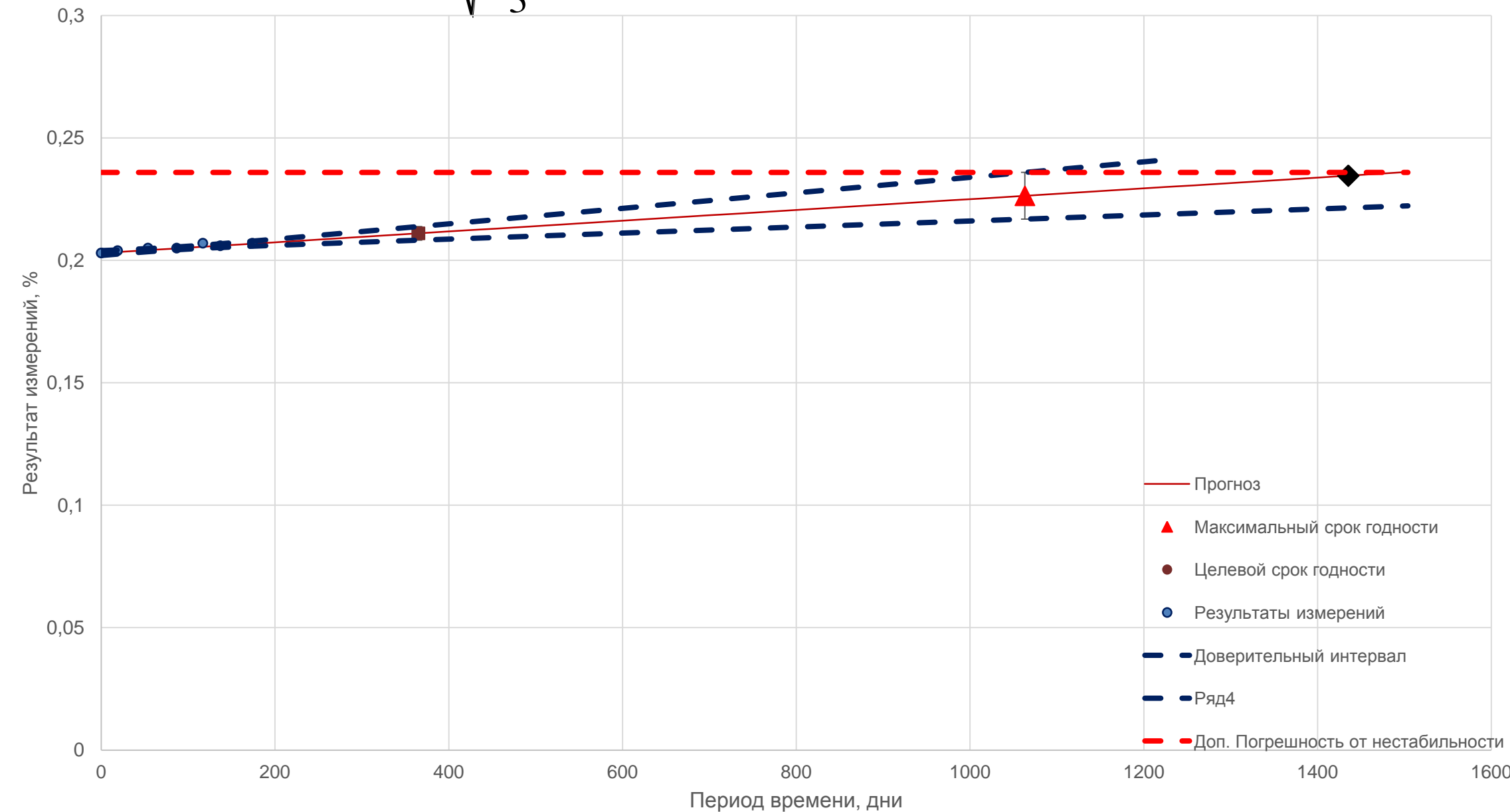
$$u_{stab} = \sqrt{\frac{\Delta_{don}^2}{3} - u_{char}^2 - u_h^2} = 0.014$$

Предполагаемый срок годности – 1 год (365 дней)

Стандартное отклонение промежуточной прецизионности применяемой методики измерений  $S_r=0,021 \%$

$$r = \frac{S}{u_{stab}} = \frac{0.021}{0.014} = 1.5$$

Минимальное количество измерений для исследования нестабильности **N=7**





# Оценивание стабильности материала стандартных образцов Установление срока годности

## Экспериментальная часть

СО состава диазепама

$\Delta_{don}=2,0 \%$

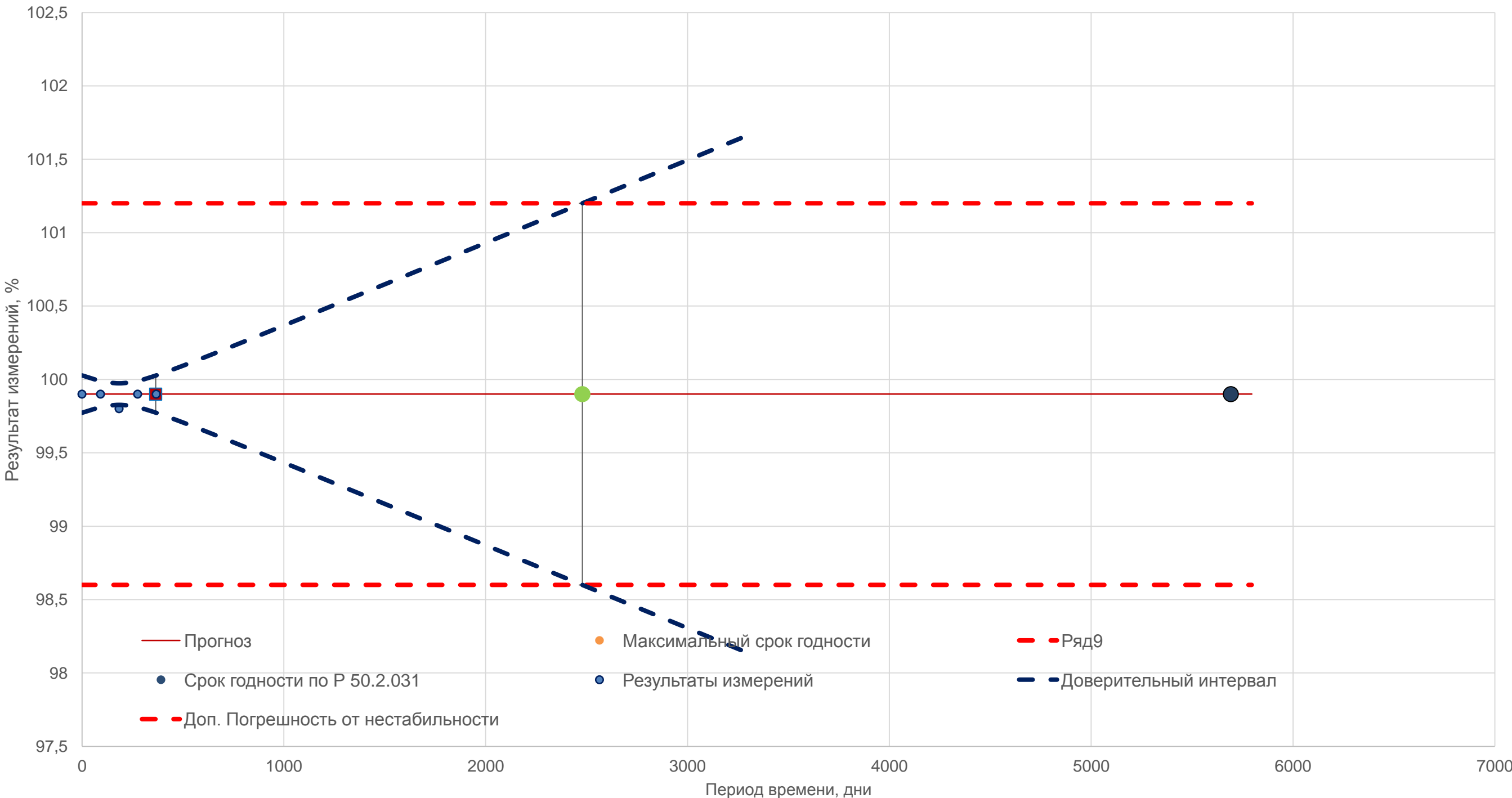
Предполагаемый срок годности – 1 год (365 дней)

$$\Delta_t = \frac{2}{3} \Delta_{don} = 1.3$$

Стандартное отклонение промежуточной прецизионности применяемой методики измерений  $S_f=0,6 \%$

$$r = \frac{S}{\Delta_t} = \frac{0.6}{1.3} = 0.5$$

Минимальное количество измерений для исследования неустойчивости **N=5**



$$\tau_v = \frac{\tau_T}{\gamma^{\frac{T_1-T_0}{10}}} = \frac{365}{2^{\frac{40-8}{10}}} = 40 \text{ дней}$$

$T_0=8 \text{ }^{\circ}\text{C}$   $T_1=40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

## Заключение

- Разработана методика оценки стандартной неопределенности от нестабильности во времени материалов СО гармонизированная с международной практикой;
- Представлены алгоритмы оценки стандартного отклонения и стандартной неопределенности от нестабильности;
- Приведен конкретный алгоритм действий для оценки характеристик стабильности СО;
- Сформированы критерии выбора продолжительности исследования и необходимого количества результатов измерений для оценки стабильности СО;
- Проведено опробование предложенных алгоритмов на различных реальных экспериментальных данных.





**ВНИИМ**

ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
метрологии им. Д.И.Менделеева"

**СПАСИБО  
ЗА ВНИМАНИЕ!**

[www.vniim.ru](http://www.vniim.ru)



**ВНИИМ**  
им. Д.И.Менделеева