



**ВНИИМ**

ФГУП «Всероссийский научно-  
исследовательский институт  
Метрологии им.Д.И.Менделеева

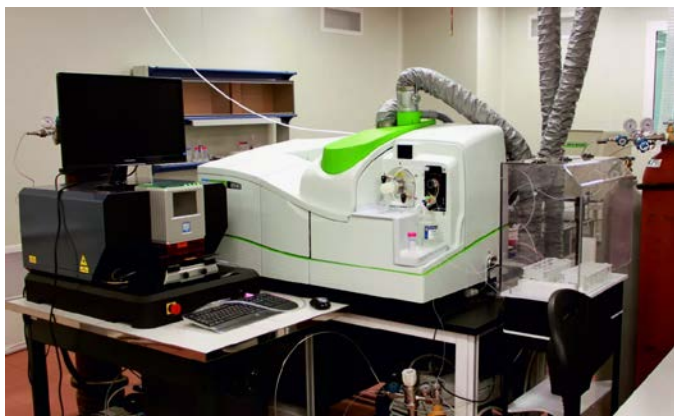
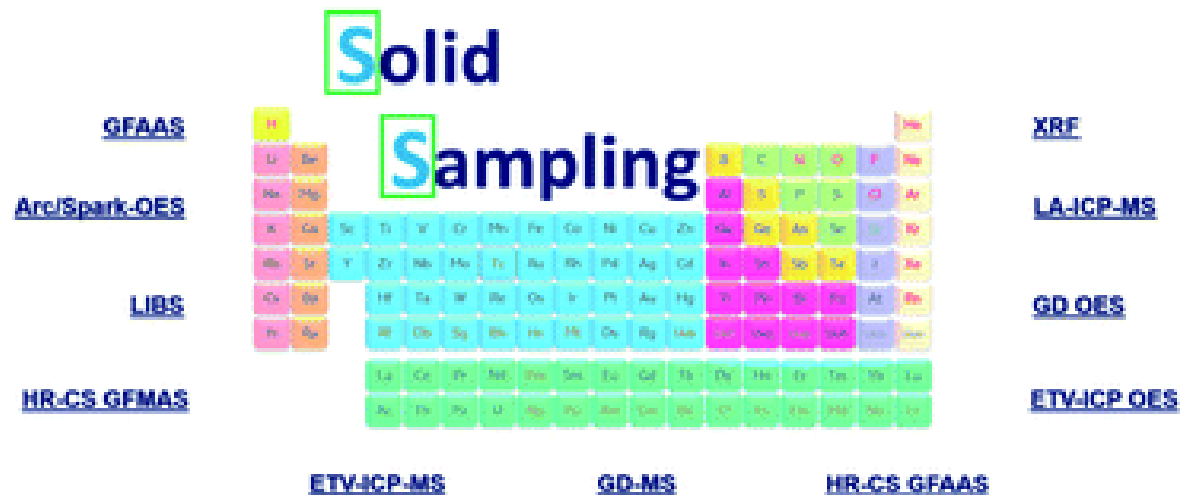
# ПРИМЕНЕНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО АЛГОРИТМА ОЦЕНИВАНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Докладчик – Студенок В.В.



# Анализ твердых материалов

- Оптико-эмиссионная спектрометрия с искровым/дуговым возбуждением спектра
- Рентгеноспектральные методы
- Масс-спектрометрия с ИСП в сочетании с лазерной абляцией и т.д.



# Действующие нормативные документы

**ГОСТ 8.531-2002** Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.



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

Дата введения 2003-03-01

Область применения. Настоящий стандарт распространяется на стандартные образцы (СО) состава монокристаллических материалов для спектрального анализа и на СО состава дисперсных материалов и устанавливает порядок проведения экспериментов и алгоритм обработки результатов при оценивании характеристик однородности в процессе аттестации 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»)

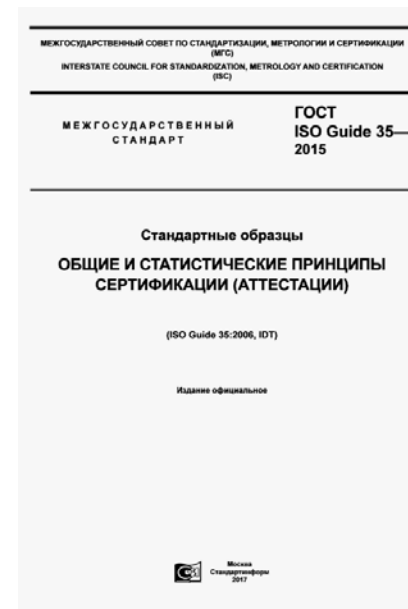
Дата введения 2017-01-01

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 33405:2024** Reference materials — Approaches  
for characterization and assessment of homogeneity  
and stability



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.

**ГОСТ 8.531-2002**

**РМГ 93-2015**

**- конкретная последовательность действий (формулы)**

**ГОСТ ISO Guide 35-2015**

**ISO 33405:2024**

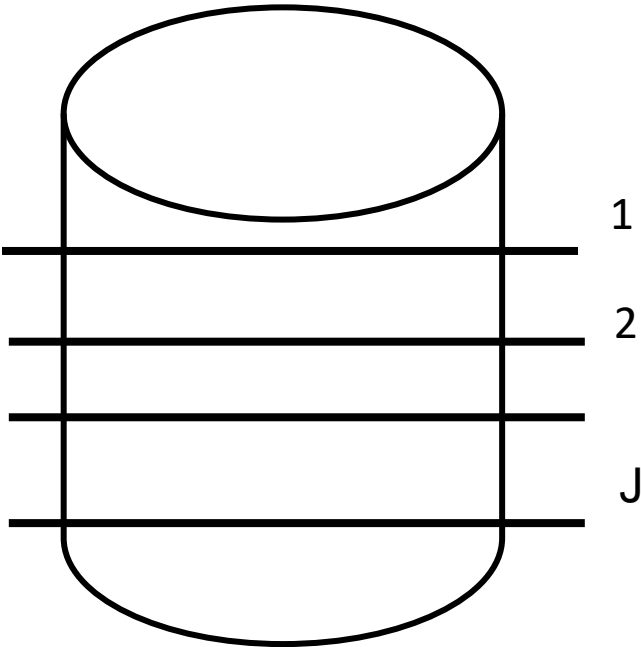
**- только статистические модели и не приводит формул**

**Не описан алгоритм действий в случае неравного числа  
аналитических поверхностей и повторных измерений в  
экземплярах**

# Оценивание однородности монолитных материалов **в случае неравного числа аналитических поверхностей и повторных измерений в экземплярах**

Для исследования неоднородности СО случайным образом отбирается  $I$  экземпляров. Путём разрезания СО в случайных местах по длине (высоте) подготавливают  $J \geq 2$  аналитических поверхностей. На каждой аналитической поверхности проводят  $N \geq 2$  повторных измерений.

Номер экземпляра, $i$	Номер поверхности, $j$	Номер результата, $n$			
		1	2	...	N
1	1				
	J				
2	1				
	J				
I	1				
	J				



# Оценивание однородности монолитных материалов

Статистическая модель результатов измерений, на основе которой базируется, алгоритм оценивания имеет вид:

$$x_{ijn} = x + b_i + w_{ij} + e_{ijn} \quad i = \overline{1, I}, \quad j = \overline{1, J}, \quad n = \overline{1, N_{ij}} \quad (1)$$

где  $x$  - среднее содержание аттестуемого компонента в материале СО;

$b_i$  - отклонение среднего содержания аттестуемого компонента в  $i$ -ом отобранном экземпляре СО от среднего значения в материале СО;

$w_{ij}$  - отклонение содержания аттестуемого компонента на  $j$ -ой аналитической поверхности от среднего значения в  $i$ -ом экземпляре СО;

$e_{ijn}$  - случайная погрешность  $n$ -ого повторного измерения содержания аттестуемого компонента на  $j$ -ой аналитической поверхности в  $i$ -ом экземпляре СО.

Предполагается, что  $\{b_i\}, \{w_{ij}\}, \{e_{ijn}\}$  представляют собой выборки независимых случайных величин из различных нормальных совокупностей и, соответственно, справедливо:

$$E[b_i] = E[w_{ij}] = E[e_{ijn}] = 0, E[b_i^2] = \sigma_b^2, E[w_{ij}^2] = \sigma_w^2, E[e_{ijn}^2] = \sigma_e^2, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \quad (2)$$

где  $\sigma_b^2$  - дисперсия неоднородности материала между экземплярами СО,

$\sigma_w^2$  - дисперсия неоднородности материала внутри каждого экземпляра СО,

$\sigma_e^2$  - дисперсия случайных погрешностей измерений.



Номер экземпляра, $i$	Номер поверхности, $j$	Номер результата $n$				$\hat{x}$	$\bar{x}_i$	$\overline{x_{ij*}}$	$\widehat{w_{ij}}$	$\hat{b}_i$	$\widehat{e_{ijn}}$	$S_e^2$	$S_w^2$	$\widehat{\sigma_w^2}$	$S_b^2$	$\widehat{\sigma_b^2}$	$u_h$
		1	2	...	N												
1	1										$\widehat{e_{111}}$	$\widehat{e_{121}}$	...	$\widehat{e_{1J1}}$			
	J										$\widehat{e_{11n}}$	$\widehat{e_{12n}}$	...	$\widehat{e_{1JN}}$			
2	1										$\widehat{e_{211}}$	$\widehat{e_{221}}$	...	$\widehat{e_{2J1}}$			
	J										$\widehat{e_{21n}}$	$\widehat{e_{22n}}$	...	$\widehat{e_{2JN}}$			
I	1										$\widehat{e_{I11}}$	$\widehat{e_{I21}}$	...	$\widehat{e_{IJ1}}$			
	J										$\widehat{e_{I1n}}$	$\widehat{e_{I2n}}$	...	$\widehat{e_{IJN}}$			

Вычисляют оценку среднего содержания аттестуемого компонента на различных аналитических поверхностях, различных экземплярах СО

$$\overline{x_{ij*}} = \frac{1}{N_{ij}} \sum_n x_{ijn} \tag{3}$$

Вычисляют оценку среднего содержания аттестуемого компонента в различных экземплярах СО

$$\bar{\bar{x}}_i = \frac{1}{\sum_j N_{ij}} \sum_{n,j} x_{ijn} = \sum_j q_{ij} \overline{x_{ij*}} \tag{4}$$

$$q_{ij} = \frac{N_{ij}}{\sum_j N_{ij}} \tag{5}$$

Вычисляют оценку среднего содержания аттестуемого компонента на различных аналитических поверхностях различных экземпляров СО

$$\bar{x} = \bar{\bar{x}} = \frac{1}{\sum_{i,j} N_{ij}} \sum_{i,j,n} x_{ijn} = \sum_i p_i \bar{x}_i \quad (6)$$

$$p_i = \frac{\sum_j N_{ij}}{\sum_{i,j} N_{ij}} \quad (7)$$

Вычисляют оценки величины неоднородности внутри каждого экземпляра СО

$$\hat{w}_{ij} = \bar{x}_{ij*} - \bar{x}_i, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J} \quad (8)$$

Вычисляют оценки величины неоднородности между экземплярами СО

$$\hat{b}_i = \bar{x}_i - \hat{x}, i = \overline{1, I} \quad (9)$$

Вычисляют оценки величины случайных погрешностей при повторных измерениях

$$\hat{e}_{ijn} = x_{ijn} - \hat{x} - \hat{b}_i - \hat{w}_{ij} = x_{ijn} - \bar{x}_{ij*}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \quad (10)$$

Вычисляют оценку дисперсии случайных погрешностей

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{1}{\sum_{i,j} N_{ij} - \sum_i J_i} \sum_{i,j,n} \hat{\epsilon}_{ijn}^2 = S_e^2 = \frac{1}{\sum_{i,j} N_{ij} - \sum_i J_i} \sum_{i,j,n} (x_{ijn} - \bar{x}_{ij*})^2 \quad (11)$$

Оценка является несмещённой, то есть  $E[S_e^2] = \sigma_e^2$ .

Вычисляют выборочную дисперсию неоднородности внутри образцов

$$S_w^2 = \frac{1}{N_w} \sum_{i,j} N_{ij} \cdot (\bar{\epsilon}_{ij})^2 = \frac{1}{N_w} \sum_{i,j} N_{ij} \cdot (\bar{x}_{ij*} - \bar{\bar{x}}_i)^2 \quad (12)$$

$$N_w = \sum_{i,j} N_{ij} - \sum_i \frac{\sum_j N_{ij}^2}{\sum_j N_{ij}} \quad (13)$$

Выборочная дисперсия (12) является смещённой оценкой дисперсии неоднородности внутри экземпляров  $\sigma_w^2$ , так как

$$ES_w^2 = \sigma_w^2 + \sigma_e^2 \cdot \beta, \quad \beta = \frac{\sum_i J_i - I}{N_w}$$

Вычисляют оценку дисперсии неоднородности внутри экземпляров СО

$$\mathcal{E}_w = \max(S_w^2 - S_e^2 \cdot \beta, S_e^2 \cdot \beta \cdot \sqrt{\frac{2}{\sum_{ij} N_{ij} - \sum_i J_i}}) \quad (14)$$

Здесь величина  $u(S_e^2) = S_e^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{\sum_{ij} N_{ij} - \sum_i J_i}}$  является оценкой дисперсии величины  $S_e^2$

Вычисляют выборочную дисперсию неоднородности между экземплярами СО

$$S_b^2 = \frac{1}{(1 - \sum_i p_i^2)} \sum_i p_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{(1 - \sum_i p_i^2)} \sum_i p_i \cdot (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad (15)$$

Выборочная дисперсия (15) является смещённой оценкой дисперсии неоднородности между экземплярами СО,

так как  $ES_b^2 = \sigma_b^2 + \sigma_w^2 \cdot \gamma + \sigma_e^2 \cdot \delta$

где

$$\gamma = \frac{\sum_{i,j} q_{ij}^2 (1-p_i) p_i}{1 - \sum_i p_i^2}, \quad \delta = \frac{I-1}{(1 - \sum_i p_i^2) \sum_{i,j} N_{ij}} \quad (16)$$

Величина  $S_b^2 - \Delta^2$ , где  $\Delta^2 = \gamma S_w^2 + (\delta - \gamma\beta) S_e^2$  (17)

является несмещённой, но не положительно определённой оценкой дисперсии неоднородности между экземплярами СО, поэтому может быть рекомендована оценка дисперсии неоднородности между экземплярами СО

$$\mathcal{E}_b^2 = \max(S_b^2 - \Delta^2, \tilde{u}(\Delta^2)) \quad (18)$$

где

$$\tilde{u}(\Delta^2) = \sqrt{\gamma^2 \frac{2S_w^4}{\sum_i J_i - I} + (\delta - \gamma\beta)^2 \frac{2S_e^4}{\sum_{i,j} N_{ij} - \sum_i J_i}} \quad (19)$$

есть величина по порядку совпадающая со стандартной неопределённостью

Стандартная неопределенность от неоднородности

$$u_h = \sqrt{\sigma_w^2 + \sigma_b^2} \quad (20)$$

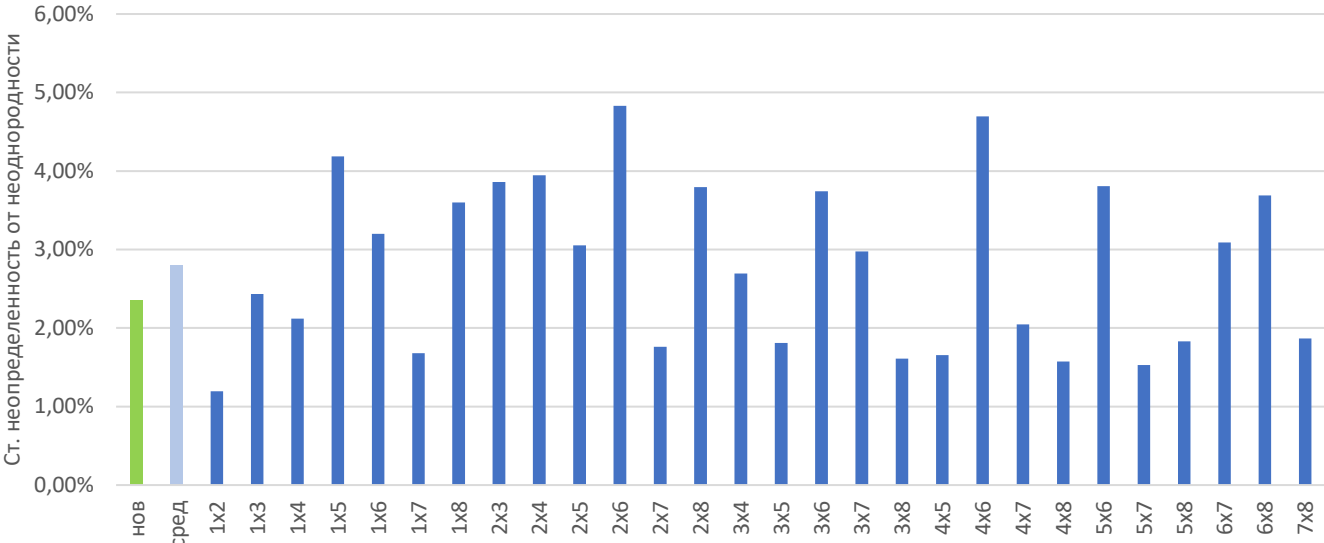
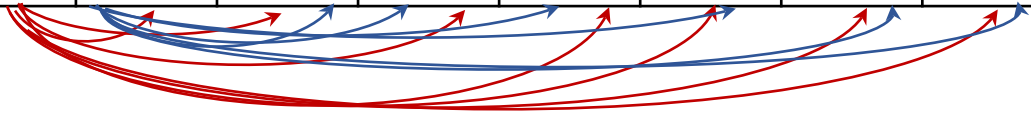
# Экспериментальная часть

Материал СО – сплав на основе алюминия. Аттестуемый компонент - цирконий. Однородность СО исследована методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением.

Номер экземпляра, i	Номер поверхности, j	Номер результата n								$\hat{x}$	$\bar{x}_i$	$\overline{x_{ij*}}$	$\widehat{w}_{ij}$	$\hat{b}_i$	$\widehat{e_{ijn}} \cdot 10^{-5}$								$S_e^2$	$S_w^2$	$\widehat{\sigma_w^2}$	$S_b^2$	$\widehat{\sigma_b^2}$	$u_h$
		1	2	3	4	5	6	7	8																			
1	1	0,000693	0,00063	0,00063	0,00069	0,00068	0,00061	0,00065	0,00066	0,00067	0,00067	0,00065	-1,3E-05	-0,0000049	3,9	-2,9	-2,4	3,1	2,5	-4,5	-0,01	0,4	2,165E-09	4,0663E-10	1,32978E-10	2,36085E-10	1,17467E-10	1,58255E-05
	2	0,000688	0,00068		0,00067	0,0007	0,00069	0,00068	0,00067			0,00068	1,5E-05		0,6	-0,2		-1,0	1,3	0,5	-0,2	-0,9						
2	1	0,000623	0,00071	0,0007	0,00071	0,0007	0,00074	0,00066	0,00075		0,0007	0,0007	3,8E-06	0,0000236	-7,7	0,9	-0,1	1,5	0,3	3,9	-4,0	5,2						
	2	0,000638	0,00072	0,00068	0,00077	0,00062	0,00079	0,00064	0,00068			0,00069	-3,8E-06		-5,4	3,2	-1,3	7,5	-7,2	9,7	-5,0	-1,5						
3	1	0,000649	0,00061	0,00063	0,00067	0,0007	0,00066	0,00072	0,00056		0,00068	0,00065	-2,7E-05	0,0000054	-0,1	-3,6	-2,0	2,0	5,1	0,9	7,3	-9,4						
	2	0,000685	0,00065	0,00071	0,00074	0,00063	0,0007	0,00076	0,00076			0,0007	2,7E-05		-2,0	-5,3	0,1	3,9	-7,7	-0,1	5,5	5,4						
4	1	0,000579	0,00062	0,0007	0,0007	0,00071	0,00068	0,00072	0,00062		0,00065	0,00067	1,6E-05	-0,0000214	-8,7	-4,4	3,5	3,7	4,2	1,6	5,0	-4,6						$u_h$ отн
	2	0,00061	0,00062	0,00063	0,00068	0,00064	0,00066	0,00068	0,00058			0,00064	-1,6E-05		-2,5	-2,0	-0,6	4,1	0,1	2,6	4,1	-5,8						2,4, %
5	1	0,00058	0,0006	0,00077	0,00068	0,00068	0,00063	0,00066	0,00074		0,00066	0,00067	3,4E-06	-0,0000083	-8,7	-6,5	10,1	1,2	1,7	-3,3	-1,2	6,9						
	2	0,00073	0,0007	0,00064	0,00064	0,0006	0,00063	0,00069	0,00066			0,00066	-3,4E-06		7,0	3,9	-2,3	-2,0	-6,1	-2,6	2,6	-0,2						
6	1	0,000688	0,00066	0,00059	0,00065	0,00071	0,00069	0,00075	0,00071		0,00068	0,00068	2,9E-06	0,0000054	0,8	-2,0	-9,3	-3,1	3,3	0,4	7,1	2,8						
	2	0,000689	0,00067	0,00067	0,00063	0,00073	0,00074	0,00061	0,00067			0,00067	-2,9E-06		1,4	-0,9	-0,8	-4,9	5,5	6,1	-6,3	-0,4						

# Сравнение с ГОСТ 8.531-2002

Номер экземпляра, i	Номер поверхности, j	Номер результата n							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	0,000693	0,00063	0,00063	0,00069	0,00068	0,00061	0,00065	0,00066
	2	0,000688	0,00068	0,00056	0,00067	0,0007	0,00069	0,00068	0,00067
2	1	0,000623	0,00071	0,0007	0,00071	0,0007	0,00074	0,00066	0,00075
	2	0,000638	0,00072	0,00068	0,00077	0,00062	0,00079	0,00064	0,00068
3	1	0,000649	0,00061	0,00063	0,00067	0,0007	0,00066	0,00072	0,00056
	2	0,000685	0,00065	0,00071	0,00074	0,00063	0,0007	0,00076	0,00076
4	1	0,000579	0,00062	0,0007	0,0007	0,00071	0,00068	0,00072	0,00062
	2	0,00061	0,00062	0,00063	0,00068	0,00064	0,00066	0,00068	0,00058
5	1	0,00058	0,0006	0,00077	0,00068	0,00068	0,00063	0,00066	0,00074
	2	0,00073	0,0007	0,00064	0,00064	0,0006	0,00063	0,00069	0,00066
6	1	0,000688	0,00066	0,00059	0,00065	0,00071	0,00069	0,00075	0,00071
	2	0,000689	0,00067	0,00067	0,00063	0,00073	0,00074	0,00061	0,00067



- алгоритм ГОСТ 8.531-2002 не позволяет провести проверку на наличие выбросов
- результат оценивания характеристики однородности по ГОСТ 8.531-2002 крайне нестабилен, оСКО ~ 38%
- обнаружен частный случай соотношения между средними квадратами *MSW*, *MSBB*, *MSBL* не описанный в ГОСТ 8.531-2002

1. Разработан алгоритм оценивания стандартной неопределенности от неоднородности монолитных материалов в случае **неравного числа аналитических поверхностей и повторных измерений в экземплярах**
2. Обнаружен частный случай соотношения между средними квадратами  $MSW$ ,  $MSBB$ ,  $MSBL$  не описанный в ГОСТ 8.531.
3. Подтверждена необходимость актуализации ГОСТ 8.531
4. Так как алгоритм оценивания неопределенности от неоднородности одинаков как для СО состава, так и свойств, то при пересмотре ГОСТ 8.531 предлагается расширить его область применения, включив СО свойств.





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ



РСТ

