



ВНИИМ

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

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ ОЦЕНИВАНИЯ ОДНОРОДНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДИСПЕРСНЫХ И МОНОЛИТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Докладчик - Е.П. Соби́на,
д.т.н., директор филиала

Действующие нормативные документы по оцениванию неоднородности СО

- ГОСТ 8.531-2002 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава монолитных 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 монолитных 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.



Актуальность и необходимость пересмотра ГОСТ 8.531

- I - не изложены статистические модели, на которых базируется оценка стандартного отклонения от неоднородности;
- II - в случае, когда стандартная неопределенность от неоднородности сравнима со стандартной неопределённостью измерений типа А, алгоритмы ГОСТ 8.531 отличаются от международного стандарта ISO Guide 35;
- III - для оценки однородности монолитных материалов приведён лишь частный алгоритм обработки данных для числа аналитических поверхностей и числа повторных измерений, равных 2;
- IV - отсутствует возможность обработки данных с пропущенными данными, что неизбежно происходит на практике ввиду появления выбросов;
- V - область применения ограничена только для стандартных образцов состава, хотя общие алгоритмы могут быть справедливы и для стандартных образцов свойств.

I Теоретическая часть. Оценивание однородности дисперсных материалов

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

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

где x - среднее значение аттестуемой характеристики в материале СО;

b_i - отклонение содержания от среднего значения в i -ом экземпляре СО;

e_{ij} - случайная погрешность измерения содержания в i -ом экземпляре СО при j -ом повторном измерении.

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

$$E[b_i] = E[e_{ij}] = 0,$$

$$E[b_i^2] = \sigma_b^2,$$

$$E[e_{ij}^2] = \sigma_e^2, \quad i = \overline{1, I}, \quad j = \overline{1, J} \quad (2)$$

где σ_b^2 - дисперсия, обусловленная неоднородностью экземпляров СО массой m материала СО;

σ_e^2 - дисперсия случайных погрешностей измерений.

Алгоритм оценки СКО/стандартной неопределенности от неоднородности

Вычисляют среднее арифметическое значение аттестуемой характеристики СО

$$\hat{x} = \bar{x}_{**} = \frac{1}{I \cdot J} \sum_{i,j} x_{ij} \quad (3)$$

Вычисляют средние арифметические значения аттестуемой характеристик СО в каждом экземпляре СО

$$\bar{x}_{i*} = \frac{1}{J} \sum_j x_{ij} \quad (4)$$

Вычисляют оценки отклонений аттестуемой характеристики от среднего в экземплярах СО

$$\hat{b}_i = \bar{x}_{i*} - \bar{x}_{**}, i = \overline{1, I} \quad (5)$$

Вычисляют оценки случайных погрешностей при повторных измерениях

$$\hat{e}_{ij} = x_{ij} - \hat{x} - \hat{b}_i = x_{ij} - \bar{x}_{i*}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J} \quad (6)$$

Вычисляют оценку дисперсии (выборочную дисперсию) случайных погрешностей

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{1}{I \cdot (J-1)} \sum_{i,j} \hat{e}_{ij}^2 = S_e^2 = \frac{1}{I \cdot (J-1)} \sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_{i*})^2 \quad (7)$$

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

Вычисляют выборочную дисперсию среднего значения в экземплярах СО

$$S_b^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\hat{b}_i)^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\bar{x}_{i*} - \bar{x}_{**})^2 \quad (8)$$

Выборочная дисперсия (8) является смещённой оценкой дисперсии неоднородности σ_b^2 , так как

$$E[S_b^2] = \sigma_b^2 + \frac{\sigma_e^2}{J}. \quad (9)$$

Несмещённой оценкой дисперсии, обусловленной неоднородностью СО могла бы служить разность $S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}$, но она не является положительно определённой и может принимать отрицательные значения.

Поэтому окончательно вычисляют оценку дисперсии, обусловленную неоднородностью аттестуемого компонента СО по формуле

$$\hat{\sigma}_b^2 = \max\left(S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}; \frac{S_e^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}\right). \quad (10)$$

где $u(\frac{S_e^2}{J}) = \frac{S_e^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}$ является оценкой стандартной неопределённости величины $\frac{S_e^2}{J}$, случайные колебания

которой могут сделать разность $S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}$ малой положительной или даже отрицательной когда $\sigma_b^2 \approx u(\frac{S_e^2}{J})$.

Стандартную неопределенность, обусловленную неоднородностью аттестуемого значения СО, соответствующую наименьшей представительной пробе СО массой Δm , оценивают по формуле

$$u_{h(ISO)} = \sigma_h = \sqrt{\hat{\sigma}_b^2 \cdot \frac{m}{\Delta m}}. \quad \hat{\sigma}_b^2 = \max\left(S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}; \frac{S_e^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}\right). \quad (11) \text{ на основе ISO Guide 35}$$

где Δm - наименьшая представительная проба СО.

Отметим, что алгоритм ГОСТ 8.531 идентичен изложенному, однако, в случае когда разность $S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}$ является отрицательной, оценка стандартной неопределенности от неоднородности рассчитывается по формуле

$$u_{h(ГОСТ)} = \sigma_h = \sqrt{\hat{\sigma}_b^2 \cdot \frac{m}{\Delta m}}. \quad \hat{\sigma}_b^2 = \max\left(S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}; \left(\frac{1}{3} \cdot S_e\right)^2\right). \quad (12) \text{ ГОСТ 8.531}$$

$$K(I, J) = \frac{u_{h(ISO)}}{u_{h(ГОСТ)}} = 3 \cdot J^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{I \cdot (J-1)}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad S_b^2 - \frac{S_e^2}{J} < 0$$

I Экспериментальная часть. Оценивание однородности дисперсных материалов

Пример № 1. Материал СО – калий хлористый флотационный. Аттестуемый компонент – ионы калия (K^+), аттестованная характеристика – массовая доля ионов калия, %. Количество отобранных экземпляров СО $I=10$, количество повторных измерений в экземплярах СО $J=2$. Масса проб $m=1$ г.

Таблица 1 – результаты измерений массовой доли ионов калия (в процентах)

Номер экземпляра СО	Номер результата измерений		\bar{x}_{i*}
	1	2	
1	47,32	47,16	47,24
2	47,37	47,73	47,55
3	47,39	47,34	47,37
4	46,98	47,55	47,27
5	47,67	47,55	47,61
6	47,64	47,68	47,66
7	47,75	47,68	47,72
8	47,69	47,63	47,66
9	47,55	47,67	47,61
10	47,60	47,67	47,64

$$S_b^2 - \frac{S_e^2}{J} = 0.0304 - \frac{0.0263}{2} = 0.0173 \geq 0$$

$$u_h = S_h = \sqrt{0,0173 \cdot \frac{1,0}{1,0}} = 0.1314.$$

$$K(I, J) = \frac{u_{h(ISO)}}{u_{h(ГОСТ)}} = 1$$

I Экспериментальная часть. Оценивание однородности дисперсных материалов

Пример № 2. Материал СО – калий хлористый флотационный. Аттестуемый компонент – хлорид калия (KCl), аттестованная характеристика – массовая доля хлорида калия, %. Количество отобранных экземпляров СО $I=10$, количество повторных измерений в экземплярах СО $J=2$. Масса проб $m=1$ г.

Таблица 2 – результаты измерений массовой доли хлорида калия (в процентах)

Номер экземпляра СО	Номер результата измерений		\bar{x}_{i*}
	1	2	
1	95,32	94,92	95,120
2	95,44	95,50	95,470
3	95,32	96,42	95,868
4	94,90	95,40	95,150
5	95,51	95,77	95,640
6	95,65	95,94	95,795
7	95,40	95,81	95,605
8	95,51	95,94	95,725
9	95,37	95,95	95,660
10	95,40	95,93	95,665

$$S_b^2 - \frac{S_e^2}{J} = -0.0044$$

$$u_{h(ISO)} = 0.1749.$$

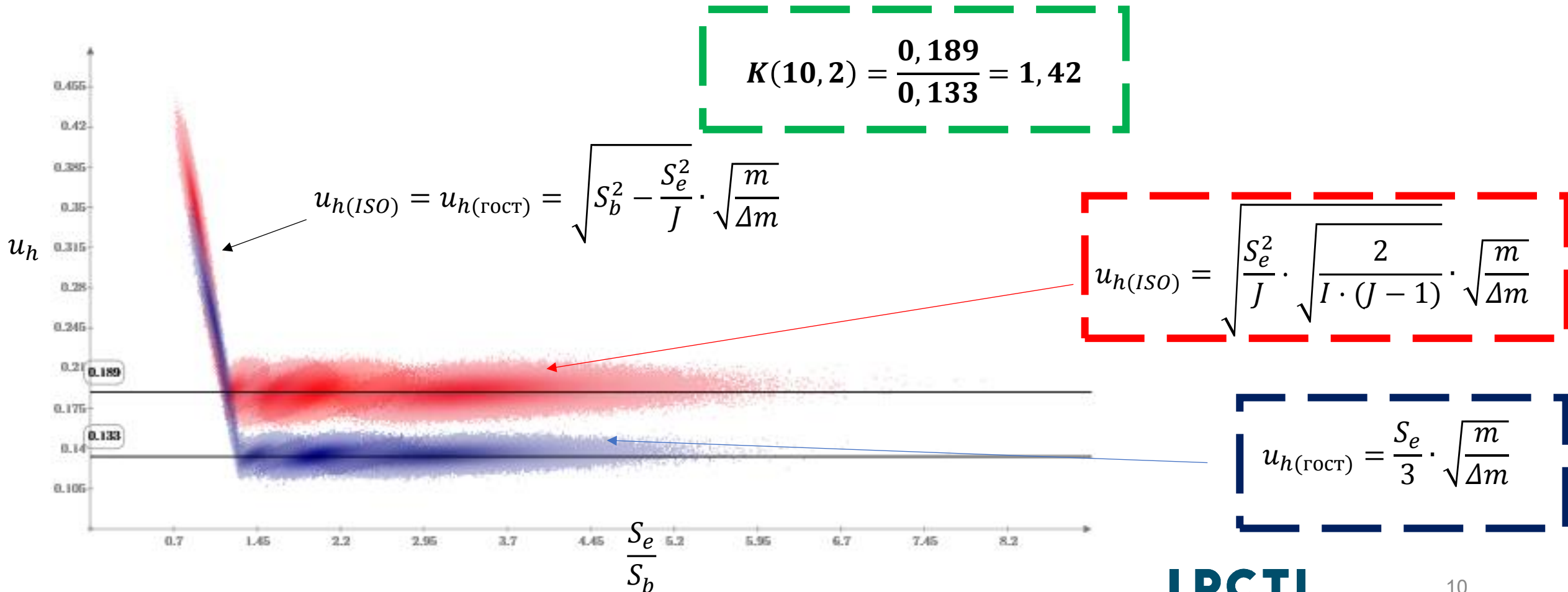
$$u_{h(ГОСТ)} = 0.1233$$

$$K(I, J) = \frac{u_{h(ISO)}}{u_{h(ГОСТ)}} = 1,42$$

I Экспериментальная часть. Оценивание однородности дисперсных материалов

Исходные данные эксперимента для моделирования методом Монте-Карло.

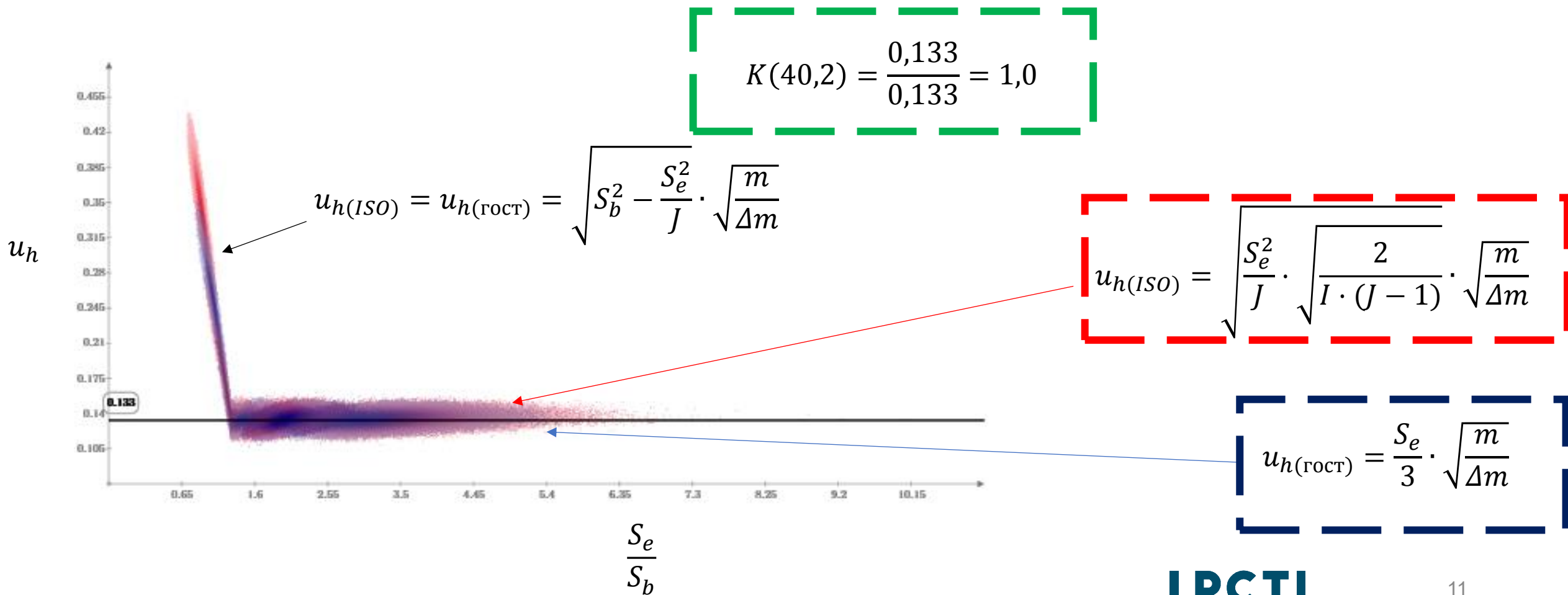
$I=10$, $J=2$, $N=10^6$, $m = \Delta m = 1$, $\mu(S_b) = 0,12-0,45$; $\mu(Se) = 0,4$; $\sigma(S_b) = 0,015$; $\sigma(Se) = 0,015$; distribution - normal



I Экспериментальная часть. Оценивание однородности дисперсных материалов

Исходные данные эксперимента для моделирования методом Монте-Карло.

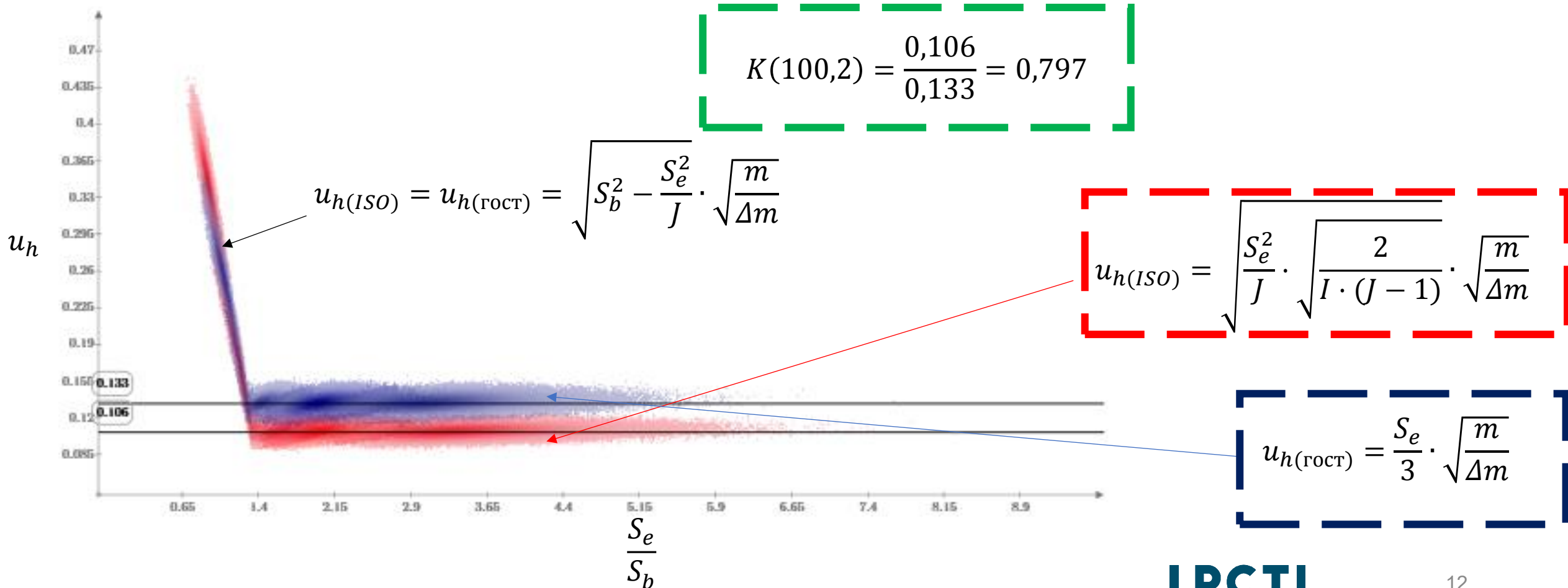
$I=40$, $J=2$, $N=10^6$, $m = \Delta m = 1$, $\mu(S_b) = 0,12-0,45$; $\mu(Se) = 0,4$; $\sigma(S_b) = 0,015$; $\sigma(Se) = 0,015$; distribution - normal



I Экспериментальная часть. Оценивание однородности дисперсных материалов

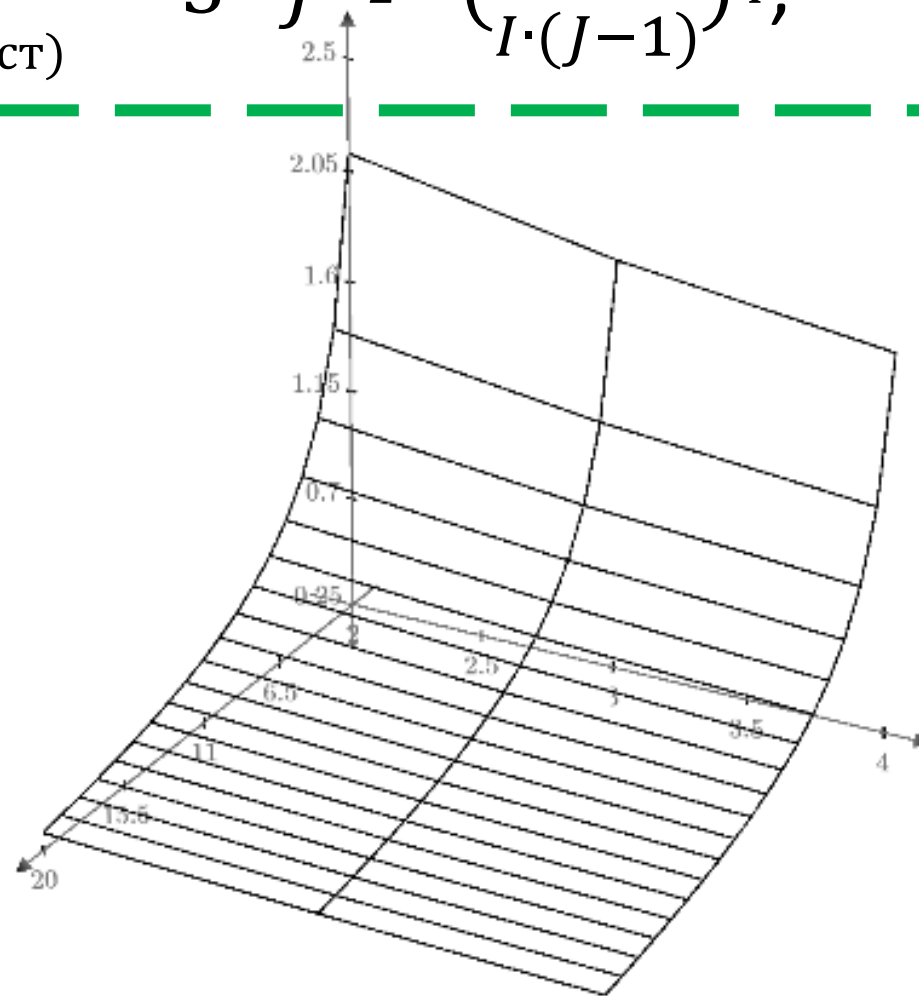
Исходные данные эксперимента для моделирования методом Монте-Карло.

$I=100$, $J=2$, $N=10^6$, $m = \Delta m = 1$, $\mu(S_b) = 0,12-0,45$; $\mu(Se) = 0,4$; $\sigma(S_b) = 0,015$; $\sigma(Se) = 0,015$; distribution - normal



I Экспериментальная часть. Соотношение между u_h в соответствии с ISO Guide 35 и ГОСТ 8.531

$$K(I, J) = \frac{u_{h(ISO)}}{u_{h(ГОСТ)}} = 3 \cdot J^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{I \cdot (J-1)} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad S_b^2 - \frac{S_e^2}{J} < 0$$



II Теоретическая часть. Оценивание однородности монолитных материалов

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

$$x_{ijn} = x + b_i + w_{ij} + e_{ijn}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \quad (13)$$

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:

$$E[b_i] = E[w_{ij}] = E[e_{ijn}] = 0, E[b_i^2] = \sigma_b^2, E[w_{ij}^2] = \sigma_w^2, E[e_{ijn}^2] = \sigma_e^2, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \quad (14)$$

где σ_b^2 - дисперсия неоднородности материала между экземплярами СО,

σ_w^2 - дисперсия неоднородности материала внутри каждого экземпляра СО,

σ_e^2 - дисперсия случайных погрешностей измерений.

Вычисляют среднее арифметическое содержание аттестуемого компонента СО

$$\hat{x} = \bar{x}_{***} = \frac{1}{I \cdot J \cdot N} \sum_{i,j,n} x_{ijn}. \quad (15)$$

Вычисляют среднее арифметическое содержания аттестуемого компонента в различных экземплярах СО

$$\bar{x}_{i**} = \frac{1}{J \cdot N} \sum_{n,j} x_{ijn}. \quad (16)$$

Вычисляют среднее арифметическое содержания аттестуемого компонента на различных аналитических поверхностях различных экземпляров СО

$$\bar{x}_{ij*} = \frac{1}{N} \sum_n x_{ijn} \quad (17)$$

Вычисляют оценки величины неоднородности внутри каждого экземпляра СО

$$\hat{w}_{ij} = \bar{x}_{ij*} - \bar{x}_{i**}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J} \quad (18)$$

Вычисляют оценки величины неоднородности между экземплярами СО

$$\hat{b}_i = \bar{x}_{i**} - \bar{x}_{***}, i = \overline{1, I} \quad (19)$$

Вычисляют оценки величины случайных погрешностей при повторных измерениях

$$\hat{e}_{ijn} = x_{ijn} - \hat{x} - \hat{b}_i - \hat{w}_{ij} = x_{ijn} - \bar{x}_{ij*}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \quad (20)$$

Вычисляют оценку дисперсии случайных погрешностей

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{1}{I \cdot J \cdot (N-1)} \sum_{i,j,n} \hat{e}_{ijn}^2 = S_e^2 = \frac{1}{I \cdot J \cdot (N-1)} \sum_{i,j,n} (x_{ijn} - \bar{x}_{ij*})^2 \quad (21)$$

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

Вычисляют выборочную дисперсию неоднородности внутри образцов

$$S_w^2 = \frac{1}{I \cdot (J-1)} \sum_{i,j} (\hat{w}_{ij})^2 = \frac{1}{I \cdot (J-1)} \sum_{i,j} (\bar{x}_{ij*} - \bar{x}_{i**})^2 \quad (22)$$

Выборочная дисперсия (22) является смещённой оценкой дисперсии неоднородности внутри образцов σ_w^2 , так как

$$E[S_w^2] = \sigma_w^2 + \frac{\sigma_e^2}{N}.$$

Вычисляют оценку дисперсии неоднородности внутри экземпляров СО

$$\hat{\sigma}_w^2 = \max\left(S_w^2 - \frac{S_e^2}{N}, \frac{S_e^2}{N} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}\right) = S_{\text{мик}}^2. \quad (23)$$

Здесь величина $u\left(\frac{S_e^2}{N}\right) = \frac{S_e^2}{N} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}$ является оценкой дисперсии величины $\frac{S_e^2}{N}$.

Вычисляют выборочную дисперсию неоднородности между экземплярами СО

$$S_b^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\hat{b}_i)^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\bar{x}_{i**} - \bar{x}_{***})^2 \quad (24)$$

Выборочная дисперсия (24) является смещённой оценкой дисперсии неоднородности между экземплярами СО так как

$$E[S_b^2] = \sigma_b^2 + \frac{\sigma_w^2}{J} + \frac{\sigma_e^2}{J \cdot N}.$$

Вычисляют оценку дисперсии неоднородности между экземплярами СО

$$\hat{\sigma}_b^2 = \max\left(S_b^2 - \frac{S_w^2}{J}, \frac{S_w^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}\right) = S_{\text{мак}}^2 \quad (25)$$

Здесь величина $u(\frac{S_w^2}{J}) = \frac{S_w^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}$ является оценкой дисперсии величины $\frac{S_w^2}{J}$.

Стандартную неопределенность (стандартное отклонение), обусловленную(ое) неоднородностью аттестуемого значения СО, рассчитывают по формуле:

$$u_h = S_h = \sqrt{S_{\text{мак}}^2 + S_{\text{мик}}^2} \quad (26)$$



II.2 Экспериментальная часть. Оценивание однородности монолитных материалов

Пример № 3. Материал СО – сплав на основе алюминия. Аттестуемый компонент - бор. Однородность СО исследована атомно-эмиссионным методом спектрального анализа.

Таблица 3 – результаты измерений массовой доли бора (в процентах)

Результаты измерений				\bar{x}_{ij*}	\bar{x}_{i**}	\hat{w}^2_{ij}	\hat{b}^2_i	\hat{e}^2_{in}	
Номер СО	Номер аналитической поверхности	Номер измерения						Номер измерения	
		1	2					1	2
1	1	0.0120784	0.0118183	0.0238967	0.0487122	0.000000053	0.000000053	0.000000017	0.000000017
	2	0.0138155	0.0110000	0.0248155		0.000000053		0.000001982	0.000001982
2	1	0.0110203	0.0120397	0.0230600	0.0457970	0.000000007	0.000000248	0.000000260	0.000000260
	2	0.0112482	0.0114889	0.0227371		0.000000007		0.000000014	0.000000014
3	1	0.0119001	0.0115009	0.0234010	0.0466335	0.000000002	0.000000084	0.000000040	0.000000040
	2	0.0117592	0.0114732	0.0232325		0.000000002		0.000000020	0.000000020
4	1	0.0117186	0.0116744	0.0233930	0.0474566	0.000000028	0.000000007	0.000000000	0.000000000
	2	0.0122288	0.0118349	0.0240637		0.000000028		0.000000039	0.000000039
5	1	0.0117177	0.0111411	0.0228589	0.0449465	0.000000037	0.000000505	0.000000083	0.000000083
	2	0.0108100	0.0112777	0.0220876		0.000000037		0.000000055	0.000000055
6	1	0.0108192	0.0116208	0.0224400	0.0449945	0.000000001	0.000000489	0.000000161	0.000000161
	2	0.0111494	0.0114050	0.0225544		0.000000001		0.000000016	0.000000016
7	1	0.0104963	0.0112214	0.0217177	0.0437168	0.000000005	0.000001037	0.000000131	0.000000131
	2	0.0108423	0.0111568	0.0219991		0.000000005		0.000000025	0.000000025
8	1	0.0116513	0.0119935	0.0236448	0.0466458	0.000000026	0.000000082	0.000000029	0.000000029
	2	0.0116919	0.0113090	0.0230009		0.000000026		0.000000037	0.000000037
9	1	0.0110461	0.0115812	0.0226273	0.0451273	0.000000001	0.000000443	0.000000072	0.000000072
	2	0.0115028	0.0109972	0.0225000		0.000000001		0.000000064	0.000000064
10	1	0.0117915	0.0112408	0.0230323	0.0463792	0.000000006	0.000000124	0.000000076	0.000000076
	2	0.0112934	0.0120535	0.0233469		0.000000006		0.000000144	0.000000144
11	1	0.0124834	0.0122897	0.0247731	0.0496541	0.000000001	0.000000217	0.000000009	0.000000009
	2	0.0122482	0.0126328	0.0248810		0.000000001		0.000000037	0.000000037
12	1	0.0125258	0.0128838	0.0254096	0.0497922	0.000000066	0.000000250	0.000000032	0.000000032
	2	0.0124825	0.0119001	0.0243826		0.000000066		0.000000085	0.000000085



Результаты измерений				\bar{x}_{ij*}	\bar{x}_{i**}	\hat{w}_{ij}^2	\hat{b}_i^2	\hat{e}_{in}^2	
Номер СО	Номер аналитической поверхности	Номер измерения						Номер измерения	
		1	2					1	2
13	1	0.0121956	0.0116089	0.0238044	0.0472611	0.000000008	0.000000018	0.000000086	0.000000086
	2	0.0122048	0.0112518	0.0234566		0.000000008		0.000000227	0.000000227
14	1	0.0122122	0.0122306	0.0244428	0.0472279	0.000000172	0.000000020	0.000000000	0.000000000
	2	0.0113220	0.0114631	0.0227851		0.000000172		0.000000005	0.000000005
15	1	0.0117906	0.0114354	0.0232260	0.0462454	0.000000003	0.000000149	0.000000032	0.000000032
	2	0.0119308	0.0110886	0.0230194		0.000000003		0.000000177	0.000000177
16	1	0.0114760	0.0120212	0.0234972	0.0472509	0.000000004	0.000000018	0.000000074	0.000000074
	2	0.0121845	0.0115692	0.0237537		0.000000004		0.000000095	0.000000095
17	1	0.0119133	0.0121744	0.0240876	0.0482804	0.000000001	0.000000015	0.000000017	0.000000017
	2	0.0123939	0.0117989	0.0241928		0.000000001		0.000000089	0.000000089
18	1	0.0117463	0.0118367	0.0235830	0.0487113	0.000000149	0.000000053	0.000000002	0.000000002
	2	0.0126836	0.0124446	0.0251282		0.000000149		0.000000014	0.000000014
19	1	0.0119001	0.0119001	0.0238002	0.0485844	0.000000061	0.000000039	0.000000000	0.000000000
	2	0.0120664	0.0127177	0.0247841		0.000000061		0.000000106	0.000000106
20	1	0.0121993	0.0133432	0.0255424	0.0502793	0.000000041	0.000000387	0.000000327	0.000000327
	2	0.0128367	0.0119001	0.0247368		0.000000041		0.000000219	0.000000219
21	1	0.0134142	0.0137463	0.0271605	0.0532620	0.000000070	0.000001871	0.000000028	0.000000028
	2	0.0136227	0.0124788	0.0261015		0.000000070		0.000000327	0.000000327
22	1	0.0119001	0.0136227	0.0255228	0.0520699	0.000000066	0.000001145	0.000000742	0.000000742
	2	0.0136282	0.0129188	0.0265470		0.000000066		0.000000126	0.000000126
23	1	0.0116485	0.0115664	0.0232149	0.0476688	0.000000096	0.000000001	0.000000002	0.000000002
	2	0.0127223	0.0117315	0.0244539		0.000000096		0.000000245	0.000000245
24	1	0.0123542	0.0124511	0.0248054	0.0492113	0.000000010	0.000000126	0.000000002	0.000000002
	2	0.0118644	0.0125415	0.0244059		0.000000010		0.000000115	0.000000115
25	1	0.0120221	0.0120221	0.0240443	0.0488496	0.000000036	0.000000070	0.000000000	0.000000000
	2	0.0123542	0.0124511	0.0248054		0.000000036		0.000000002	0.000000002



Результаты обработки методом двухфакторного анализа

На основе сумм столбцов таблицы 4 по формулам (15) – (25) рассчитывают значения величин

$$\hat{x} = \bar{x}_{***} = 0.0119476,$$

$$S_e^2 = 0.000000259,$$

$$S_w^2 = 0.000000076,$$

$$S_b^2 = 0.000000311.$$

$$S_w^2 - \frac{S_e^2}{N} = -0.000000054,$$

$$\text{а также } u\left(\frac{S_e^2}{N}\right) = \frac{S_e^2}{N} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot J(N-1)}} = \frac{0.000000259}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{2 \cdot 2(25-1)}} = 0.000000026$$

$$S_{мик}^2 = 0.000000026$$

$$S_b^2 - \frac{S_w^2}{J} = 0.000000273,$$

$$\text{а также } u\left(\frac{S_w^2}{J}\right) = \frac{S_w^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}} = \frac{0.000000076}{2} \cdot \sqrt{\frac{2}{25 \cdot (2-1)}} = 0.000000011$$

$$S_{мак}^2 = 0.000000273$$

$$S_h = \sqrt{0.000000026 + 0.000000273} = 0.0005464$$

что составляет $u_h = 4.6\%$ от среднего значения аттестуемого компонента.

По ГОСТ 8.531 $u_h = 4.4\%$, т.е. оценки очень близки ввиду большого количества измерений.

Заключение

1. Разработаны статистические модели для оценивания характеристик неоднородности аттестованных значений для дисперсных материалов на основе однофакторного дисперсионного анализа и для монолитных материалов на основе двухфакторного дисперсионного анализа, в том числе с пропусками данных.
2. Для дисперсных материалов показана необходимость учета массы наименьшей представительно пробы при оценивании стандартной неопределенности от неоднородности.
3. Показано, что в случае, когда стандартная отклонение от неоднородности сравнимо со случайной погрешностью измерений, алгоритмы ГОСТ 8.531 отличаются от международного стандарта ISO Guide 35 и при ограниченном числе измерений приводят к другим значения оценок, как правило, заниженным значениям стандартного отклонения от неоднородности.
4. Для монолитных материалов разработан алгоритм оценивания стандартной неопределенности от неоднородности для произвольного числа аналитических поверхностей и измерений на них содержание компонента.
5. Так как алгоритм оценивания неопределенности для дисперсных материалов 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