



УНИИМ – филиал
ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И.Менделеева»

Совершенствование ГОСТ 8.531-2002

Докладчик – П.М. Аронов, ведущий научный сотрудник
лаб. 225 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

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.



Почему необходимо совершенствование ГОСТ 8.531-2002 ?

1. С момента издания прошло **около 20 лет**, ГОСТы устаревают.
2. Появился новый международный стандарт **ISO GUIDE 35**, с которым необходимо согласовать действующий ГОСТ 8.531-2002.
3. ГОСТ 8.531-2002 написан **не ясно**, рекомендации имеют рецептурный характер. **Не представлены математические модели данных.** Не ясен смысл приводимых формул. В разделе оценивания однородности монолитных материалов приведён лишь **частный «рецепт» обработки данных** для числа аналитических поверхностей и числа повторных измерений, равных 2. Алгоритмы ГОСТ 8.531 не в полном объеме соответствуют ISO GUIDE 35.

Цель работы - совершенствование ГОСТ 8.531-2002

Задачи:

1. Анализ алгоритмов, предлагаемых ГОСТ 8.531-2002

2. Применение более общих алгоритмов при оценивании неоднородности на основе математических моделей данных, согласованных с ISO GUID 35 2017(E)-Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability

1. Анализ алгоритмов ГОСТ 8.531-2002

- А) Проведённый анализ показал **правильность** алгоритмов и формул ГОСТа в случае если неоднородность значима на уровне случайной ошибки.
- Б) Алгоритмы изложены **не прозрачно, не являются общими** для оценивания неоднородности СО монолитных материалов.
- В) Не представлены **математические модели** исходных данных.
- Г) В ГОСТе приведена не ясного происхождения формула, описывающая зависимость характеристики однородности от массы образца.
- Д) Избыточное количество экспериментальных работ, которое трудно выполнимо на практике. Как правило, не менее 100 результатов единичных измерений, в то время как ISO 35 предлагает характерный пример с 20 результатами единичных измерений.

ЗАВИСИМОСТЬ НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА ДИСПЕРСНОГО ВЕЩЕСТВА ОТ МАССЫ ПРОБЫ

Предполагается, что существует *наименьшая представительная проба СО* массой Δm , которая сохраняет его свойства по отношению к измерению состава. При случайном отборе таких проб массовую долю аттестуемого компонента X можно представить в виде

$$X_i = X + \Delta X_i, \quad (1)$$

где $i = 1, 2, \dots$ - номер пробы, X – среднее значение массовой доли для всей партии вещества СО, ΔX_i – случайные отклонения массовой доли от среднего значения в i -ой пробе, обладающие следующими статистическими свойствами

$$E \Delta X_i = 0, \quad (2)$$

$$E \Delta X_i \Delta X_j = \sigma^2 \delta_{ij}, \quad i=1, 2, \dots, j=1, 2, \dots$$

где E – символ математического ожидания, $\delta_{ij} = 1$ при $i=j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$ – символ

Кронекера, σ^2 - дисперсия неоднородности массовой доли аттестуемого компонента в наименьших представительных пробах СО.

Если для измерения состава СО отбираются пробы (навески) массой

$$m = n\Delta m, \quad (3)$$

то из (1) следует, что массовая доля компонента $X(n)$ в них равна

$$X(n) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \Delta m}{n \Delta m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i = X + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta X_i = X + \Delta X(n) . \quad (4)$$

Дисперсия неоднородности $\Delta X(n)$ таких проб с учётом статистических свойств неоднородности наименьшей представительной пробы (2) равна

$$\sigma^2(n) = E(\Delta X(n))^2 = \frac{\sigma^2}{n} = \sigma^2 \cdot \frac{\Delta m}{m} \quad (5)$$

Таким образом, дисперсия неоднородности массовой доли компонентов в пробах обратно пропорциональна их массам. Максимальной неоднородностью обладают наименьшие представительные пробы. Для оценки дисперсии этой неоднородности по пробам массой m необходимо полученный результат умножать на фактор $\frac{m}{\Delta m}$, так как из (5) следует

$$\sigma^2 = \sigma^2(n) \cdot \frac{m}{\Delta m} \quad (6)$$

2. Применение более общих алгоритмов при оценивании неоднородности на основе математических моделей данных, согласованных с ISO GUIDE 35 2017(E)

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СО СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Модель результатов измерений.

Для исследования неоднородности СО случайным образом отбирается I проб массой m . Считается, что материал СО в каждой пробе однороден и для определения содержания аттестуемого компонента в каждой из них проводят J повторных измерений. Модель результатов измерений имеет вид:

$$x_{ij} = x + b_i + e_{ij}, \quad i = \overline{1, I}, \quad j = \overline{1, J} \quad (7)$$

Здесь x - среднее содержание аттестуемого компонента в материале СО, b_i - отклонение содержания от среднего значения в i -ой пробе, e_{ij} - случайная погрешность измерения содержания в i -ой пробе при j -ом повторном измерении. Считается, что $\{b_i\}, \{e_{ij}\}$ представляют собой выборки независимых случайных величин из различных нормальных совокупностей и справедливо

$$\begin{aligned} E b_i &= E e_{ij} = 0, \\ E b_i^2 &= \sigma_b^2, \\ E e_{ij}^2 &= \sigma_e^2, \quad i = \overline{1, I}, \quad j = \overline{1, J} \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь σ_b^2 - дисперсия неоднородности проб массой m материала СО, σ_e^2 - дисперсия случайных погрешностей измерений.

2. Статистические оценки параметров модели результатов измерений.

Оценка среднего содержания аттестуемого компонента СО

$$\hat{x} = \bar{x}_{**} = \frac{1}{I \cdot J} \sum_{i,j} x_{ij} . \quad (9)$$

Оценка среднего содержания аттестуемого компонента СО в пробах

$$\bar{x}_{i*} = \frac{1}{J} \sum_j x_{ij} \quad (10)$$

Оценка отклонений содержания аттестуемого компонента от среднего (неоднородности) в пробах

$$\hat{b}_i = \bar{x}_{i*} - \bar{x}_{**}, i = \overline{1, I} \quad (11)$$

Оценка величины случайных погрешностей при повторных измерениях

$$\hat{e}_{ij} = x_{ij} - \hat{x} - \hat{b}_i = x_{ij} - \bar{x}_{i*}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J} \quad (12)$$

Оценка дисперсии случайных погрешностей

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{1}{I \cdot (J - 1)} \sum_{i,j} \hat{e}_{ij}^2 = S_e^2 = \frac{1}{I \cdot (J - 1)} \sum_{i,j} (x_{ij} - \bar{x}_{i*})^2 \quad (13)$$

Оценка является несмещённой, то есть $ES_e^2 = \sigma_e^2$.

Выборочная дисперсия среднего содержания в пробах

$$S_b^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\hat{b}_i)^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\bar{x}_{i*} - \bar{x}_{**})^2 \quad (14)$$

является смещённой оценкой дисперсии неоднородности σ_b^2 , так как

$$ES_b^2 = \sigma_b^2 + \frac{\sigma_e^2}{J} \quad (15)$$

Несмещённой оценкой дисперсии неоднородности СО могла бы служить разность

$S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}$, но она не является положительно определённой и может принимать

отрицательные значения. Рекомендующим решением может быть следующая

оценка дисперсии неоднородности содержания аттестуемого компонента в СО

$$\hat{\sigma}_b^2 = \max\left(S_b^2 - \frac{S_e^2}{J}, \frac{S_e^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}\right) \quad (16)$$

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

Максимальную неоднородность состава СО дисперсных материалов, соответствующую наименьшей представительной пробе СО массой Δm , оценивают по формуле

$$\hat{\sigma}_{b \max} = \sqrt{\hat{\sigma}_b^2 \cdot \frac{m}{\Delta m}} \quad . \quad (17)$$

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО РАЗЛИЧНЫХ ОЦЕНОК ДИСПЕРСИИ НЕОДНОРОДНОСТИ

σh	Se	Se ²	Sb ²	uh ₁ (ISO35)	uh ₂ (ISO35)	Uh (ISO 35)	uh1 ГОСТ 8.531	uh2 ГОСТ 8.531	uh ГОСТ 8.531	δ(ISO35), %	δ(8.531), %
1,00	0,10	0,010	1,963	0,988	0,013	0,988	0,988	0,333	0,99	-1,183	-1,183
1,00	0,20	0,040	2,135	1,024	0,025	1,024	1,024	0,333	1,02	2,362	2,362
1,00	0,50	0,263	2,325	1,015	0,064	1,015	1,015	0,333	1,02	1,527	1,527
1,00	0,80	0,678	2,768	1,022	0,104	1,022	1,022	0,333	1,02	2,205	2,205
1,00	1,00	0,995	3,129	1,033	0,125	1,033	1,033	0,333	1,03	3,299	3,299
1,00	5,00	26,69	27,06	0,430	0,65	0,653	0,430	0,333	0,43	-35,04	-56,99
1,00	5,00	25,98	25,89	-	0,64	0,642	-	0,333	0,33	-35,90	-67
1,00	7,00	52,9	49,5	-	0,9	0,914	-	0,333	0,33	-8,6	-66,7
1,00	10,00	103,60	102,27	-	1,28	1,281	-	0,333	0,33	27,99	-67



ОЦЕНИВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СО СОСТАВА МОНОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Модель результатов измерений.

Считается что для СО из монолитных материалов существует неоднородность содержания аттестуемого компонента как между различными экземплярами СО, так и внутри каждого СО. Для исследования неоднородности СО случайным образом отбирается $I \geq 25$ 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. Модель результатов измерений имеет вид:

$$x_{ijn} = x + b_i + w_{ij} + e_{ijn} \quad i = \overline{1, I}, \quad j = \overline{1, J}, \quad n = \overline{1, N} \quad (18)$$

Здесь 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.

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

$$\begin{aligned} E b_i &= E w_{ij} = E e_{ijn} = 0, \\ E b_i^2 &= \sigma_b^2, \\ E w_{ij}^2 &= \sigma_w^2 \\ E e_{ijn}^2 &= \sigma_e^2, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \end{aligned} \tag{19}$$

Здесь 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.

2. Статистические оценки параметров модели результатов измерений.

Оценка среднего содержания аттестуемого компонента СО

$$\hat{x} = \bar{x}_{***} = \frac{1}{I \cdot J \cdot N} \sum_{i,j,n} x_{ijn} . \quad (20)$$

Оценка среднего содержания аттестуемого компонента в различных экземплярах СО

$$\bar{x}_{i**} = \frac{1}{J \cdot N} \sum_{n,j} x_{ijn} \quad (21)$$

Оценка среднего содержания аттестуемого компонента на различных аналитических поверхностях различных экземпляров СО

$$\bar{x}_{ij*} = \frac{1}{N} \sum_n x_{ijn} \quad (22)$$

Оценка неоднородности внутри каждого экземпляра СО

$$\hat{w}_{ij} = \overline{x}_{ij*} - \overline{x}_{i**}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J} \quad (23)$$

Оценка неоднородности между экземплярами СО

$$\hat{b}_i = \overline{x}_{i**} - \overline{x}_{***}, i = \overline{1, I} \quad (24)$$

Оценка величины случайных погрешностей при повторных измерениях

$$\hat{e}_{ijn} = x_{ijn} - \hat{x} - \hat{b}_i - \hat{w}_{ij} = x_{ijn} - \overline{x}_{ij*}, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J}, n = \overline{1, N} \quad (25)$$

Оценка дисперсии случайных погрешностей

$$\hat{\sigma}_e^2 = \frac{1}{I \cdot J \cdot (N - 1)} \sum_{i,j,n} \hat{e}_{ijn}^2 = S_e^2 = \frac{1}{I \cdot J \cdot (N - 1)} \sum_{i,j,n} (x_{ijn} - \overline{x}_{ij*})^2 \quad (26)$$

Оценка является несмещённой, то есть $ES_e^2 = \sigma_e^2$.

Выборочная дисперсия неоднородности внутри образцов

$$S_w^2 = \frac{1}{I \cdot (J - 1)} \sum_{i,j} (\hat{w}_{ij})^2 = \frac{1}{I \cdot (J - 1)} \sum_{i,j} (\bar{x}_{ij*} - \bar{x}_{i**})^2 \quad (27)$$

является смещённой оценкой дисперсии неоднородности внутри образцов σ_w^2 , так как

$ES_w^2 = \sigma_w^2 + \frac{\sigma_e^2}{N}$. Поэтому рекомендуемым решением может быть следующая

оценка дисперсии неоднородности внутри экземпляров СО

$$\hat{\sigma}_w^2 = \max \left(S_w^2 - \frac{S_e^2}{N}, \frac{S_e^2}{N} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot J \cdot (N - 1)}} \right) . \quad (28)$$

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

Выборочная дисперсия неоднородности между экземплярами СО

$$S_b^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\hat{b}_i)^2 = \frac{1}{(I-1)} \sum_i (\bar{x}_{i**} - \bar{x}_{***})^2 \quad (29)$$

также является смещённой, $ES_b^2 = \sigma_b^2 + \frac{\sigma_w^2}{J} + \frac{\sigma_e^2}{J \cdot N}$, поэтому может быть рекомендована

оценка дисперсии неоднородности между экземплярами СО

$$\hat{\sigma}_b^2 = \max(S_b^2 - \frac{S_w^2}{J}, \frac{S_w^2}{J} \cdot \sqrt{\frac{2}{I \cdot (J-1)}}) \quad (30)$$

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ КАРЛО РАЗЛИЧНЫХ ОЦЕНОК ДИСПЕРСИИ НЕОДНОРОДНОСТИ

Методом **Монте Карло** моделировались исходные данные с заданными дисперсиями неоднородности и погрешностей измерений. Данные обрабатывались по ГОСТ 8.531-2002, а также по новым формулам. Имитация производилась 10 000 раз и вычислялась среднеквадратическая погрешность оценок.

Оказалось, что предлагаемые оценки «работают» лучше старых, в случае, когда дисперсии погрешностей измерений сравнимы с дисперсиями неоднородностей что является ещё одной из предпосылок для обновления ГОСТ 8.531-2002.



Заключение

Проделанная работа показала полезность периодического анализа рекомендуемых ГОСТами методов обработки данных при измерениях и является лишь первым шагом на этом пути.

**Спасибо за
внимание!**

