

СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

Учет и контроль ядерных материалов

Аттестация стандартных образцов методом передачи размера

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель руководителя
Федерального агентства по атомной энергии

СОГЛАСОВАНО

Начальник УАНТ

_____ И.М. Каменских

_____ О.О. Патаракин
«_____» _____ 2005 г.

«_____» _____ 2005 г.

Вице-президент ОАО «ТВЭЛ»

_____ П.И. Лавренюк
«_____» _____ 2005 г.

Начальник УПЯМ

_____ Е.Г. Кудрявцев
«_____» _____ 2005 г.

Зам. директора Уральского НИИ метрологии
С.В. Медведевских, факс от 19.09.05 № 253-14.1/7411

ЛИСТ УТВЕРЖДЕНИЯ

**Учет и контроль ядерных материалов
Аттестация стандартных образцов методом передачи размера**

ОСТ 95 10597-2005

Заместитель генерального директора
ФГУП ВНИИНМ по качеству

_____ Г.В. Титов

Руководитель НИОС

_____ В.И. Захарьин

Руководитель разработки

_____ В.А. Борисов

Исполнители:

Начальник лаборатории

_____ Б.М. Гаврилов

Начальник лаборатории

_____ В.Б. Горшков

Начальник лаборатории

_____ М.Л. Карпюк

Зам. генерального директора ФГУП ВНИИНМ
по качеству

_____ Г.В. Титов

Руководитель научно-исследовательского
отдела стандартизации

_____ В.И. Захарьин

Руководитель разработки стандарта:

Заместитель директора отделения
стандартизации, метрологии и качества

_____ В.А. Борисов

Исполнители:

Начальник лаборатории метрологического
обеспечения контроля свойств

_____ Б.М. Гаврилов

Начальник лаборатории ядерной
метрологии

_____ В.Б. Горшков

Начальник лаборатории метрологического
обеспечения аналитического контроля

_____ М.Л. Карпюк

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Федеральным агентством по атомной энергии

3 В настоящем стандарте реализованы нормы Закона Российской Федерации «Об обеспечении единства измерений» и Закона Российской Федерации «Об использовании атомной энергии»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины, определения и сокращения	1
4 Передача размера дифференциальным методом	2
5 Передача размера методом «пропорции»	4
6 Передача размера аттестуемой характеристики с помощью двух образцов (метод «вилки»)	5
7 Передача размера аттестуемой характеристики методом градуировки	7
8 Передача размера аттестуемой характеристики при косвенных измерениях	10
9 Процедура обеспечения единства измерений (прослеживаемости) для стандартных образцов	13
Приложение А (рекомендуемое) Оценка значимости пропорциональной систематической составляющей погрешности методики	16
Приложение Б (рекомендуемое) Аттестация стандартного образца состава диоксида урана на содержание урана	20
Приложение В (рекомендуемое) Оценка значимости постоянной составляющей систематической погрешности методики	22
Приложение Г (рекомендуемое) Пример применения для передачи размера метода «пропорции»	24
Приложение Д (рекомендуемое) Передача размера методом «вилки»	25
Приложение Е (рекомендуемое) Построение функциональных зависимостей	26
Приложение Ж (рекомендуемое) Применения метода градуировки	28
Приложение И (рекомендуемое) Аттестация стандартного образца массы урана-235 в диоксиде урана	31
Библиография	36

Введение

В системе государственного учета и контроля ядерных материалов в соответствии с ГОСТ Р 8.609 вводится вертикальная схема передачи размера единиц. В этой системе применяются аттестованные стандартные образцы трех классов, связанных с положением стандартного образца в схеме передачи размера единиц. Аттестация стандартных образцов второго и третьего классов может проводиться только путем передачи размера от стандартного образца первого класса к стандартному образцу второго или третьего классов и от стандартного образца второго класса к стандартному образцу третьего класса. Возможна ситуация, когда стандартные образцы второго или третьего класса были разработаны до утверждения стандартного образца первого класса. В этом случае предусматривается процедура обязательного сличения этих стандартных образцов со стандартным образцом первого класса, утвержденным позднее, и возможность корректировки ранее установленных аттестованных значений.

Стандартные образцы высшей точности разрабатывают и аттестуют уполномоченные на то организации с применением методик выполнения измерений основанных на абсолютных методах измерений и имеющих наименьшие погрешности. Как правило, такие методики проходят специальные метрологические усовершенствования для этих целей. Стандартные образцы высшей точности уже далее применяются для аттестации так называемых рабочих стандартных образцов (т.е. стандартных образцов второго и третьего классов по терминологии ГОСТ 8.609) путем использования аттестованных методик для передачи размера единиц.

Поскольку ядерные материалы в пределах предприятия перемещаются из одной зоны баланса в другую и могут перемещаться из одного предприятия в другое, то в системе государственного учета и контроля ядерных материалов принципиально важным является обеспечение единства измерений. Наиболее эффективным способом обеспечения единства измерений является создание системы стандартных образцов, значения аттестуемых характеристик которых согласованы со значением аттестуемой характеристики стандартного образца высшей точности. Наиболее простым и эффективным способом этого согласования является взаимное сравнение стандартных образцов, т.е. передача размера единиц от стандартного образца высшей точности к стандартному образцу более низкой точности.

При проведении исследований по установлению метрологических характеристик стандартных образцов второго и третьего классов обязательно использование стандартного образца более высокого класса по сравнению с тем, который предполагается установить для данного стандартного образца. Использование стандартного образца более высокого класса означает передачу размера единиц путем измерения значения аттестуемой характеристики методом сравнения с аттестованным значением стандартного образца более высокого класса. При этом передача размера может происходить либо путем прямого сравнения, либо использованием стандартного образца более высокого класса для калибровки (градуировки) прибора в методике выполнения измерений, применяемой для аттестации.

Аттестационные исследования стандартных образцов проводят в лабораториях, прошедших оценку состояния измерений или аккредитацию в установленном в отрасли порядке. Для передачи размера единиц должны применяться аттестованные методики сравнения, представляющие собой стандартизованные методики выполнения измерений (в случае необходимости, модернизированные в части минимизации неисключенной систематической составляющей погрешности). Методики, на основе которых разрабатываются методики сравнения, применяемые для аттестации стандартных образцов, должны соответствовать требованиям ОСТ 95 10351 и ОСТ 95 924. Значения аттестуемых характеристик устанавливаются путем исследования каждого экземпляра стандартного образца (для неделимых стандартных образцов) или исследования образцов (проб), представительных для всей партии стандартного образца. Во втором случае аттестованное значение присваивается всей партии.

Перед проведением аттестационных измерений должна быть разработана программа аттестации. Программа аттестации стандартных образцов второго класса проходит экспертизу и утверждение во ФГУП ВНИИНМ. Программа аттестации стандартных образцов третьего класса проходит экспертизу и утверждение в порядке, принятом на предприятии, аттестующем стандартные образцы. Результаты исследования стандартного образца включают в научно-исследовательский или технический отчет или протокол об аттестации стандартного образца. По окончании аттестации стандартного образца второго класса отчет или протокол об аттестации вместе с комплектом технических документов направляется во ФГУП ВНИИНМ на экспертизу, присвоение класса, утверждение и регистрацию. По окончании аттестации стандартного образца третьего класса утверждение и регистрация проходят в порядке, принятом на предприятии, аттестующем стандартный образец.

В настоящем стандарте приведены следующие разновидности метода сравнения для установления значений аттестуемых характеристик, применяемые при передаче размера единиц:

- дифференциальный метод;
- метод «пропорции»;
- метод «вилки»;
- метод градуировки;
- метод косвенных измерений.

Дифференциальный метод применяется, когда значения аттестуемой характеристики в аттестованном и аттестуемом стандартных образцах близки, а методика выполнения измерений, используемая для аттестации, не требует построения градуировочной характеристики по стандартным образцам.

Метод «пропорции» применяется, когда значения аттестуемой характеристики в аттестованном и аттестуемом стандартных образцах близки, а методика выполнения измерений, используемая для аттестации, требует построения градуировочной характеристики по стандартным образцам и при этом установлено, что гра-

градуировочная характеристика линейная и проходит через ноль ($Y = B \cdot X$).

Метод «вилки» применяется, когда имеются два стандартных образца высшей точности, значение аттестуемой характеристики в аттестуемом стандартном образце лежит между значениями аттестованных характеристик этих стандартных образцов, а методика выполнения измерений, используемая для аттестации, требует построения градуировочной характеристики по стандартным образцам, и при этом установлено, что градуировочная характеристика линейная и не проходит через ноль ($Y = A + B \cdot X$).

Метод градуировки применяется в случае, когда имеется комплект стандартных образцов высшей точности, а методика выполнения измерений, используемая для аттестации, требует построения градуировочной характеристики по стандартным образцам и при этом установлено, что градуировочная характеристика нелинейная.

Метод косвенных измерений применяется в случае, когда аттестуемая характеристика стандартного образца – это результат вычисления по формуле, включающей в себя результаты измерений различных величин. Например, при аттестации стандартного образца массы урана-235 измеряются массовая доля урана, условная массовая доля урана-235 и масса стандартного образца. При этом передача размера единиц для величины массовой доли урана и условной массовой доли урана-235, входящих в расчетную формулу, проводится одним из четырех вышеприведенных способов, с использованием стандартного образца более высокого класса.

Кроме этих методов в стандарте приводится процедура обеспечения единства измерений (прослеживаемости) для случаев, когда:

- аттестован новый стандартный образец с меньшей погрешностью, по сравнению с погрешностью уже утвержденного стандартного образца первого класса;
- до разработки и аттестации стандартного образца первого класса уже применялись стандартные образцы с большей погрешностью аттестованного значения.

СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

Учет и контроль ядерных материалов
Аттестация стандартных образцов методом передачи размера

Дата введения 01.01.2006

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на процедуры аттестации стандартных образцов второго и третьего классов, предназначенных для применения в системе измерений по ОСТ 95 10571 системы государственного учета и контроля ядерных материалов. Стандарт устанавливает порядок организации и проведения аттестации стандартных образцов ядерных материалов путем передачи размера от стандартного образца более высокой точности к стандартному образцу меньшей точности, 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 Р 8.609-2004 ГСИ. Стандартные образцы системы государственного учета и контроля ядерных материалов. Основные положения

ГОСТ 8.207-76 Прямые наблюдения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

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

ОСТ 95 10351-2001 ОСОЕИ. Общие требования к методикам выполнения измерений

ОСТ 95 924-98 ОСОЕИ. Требования к построению, содержанию, изложению и оформлению методик анализа проб веществ и материалов

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **передача размера единиц:** Процедура установления значения аттестуемой характеристики стандартного образца второго или третьего класса путем сравнения со значением аттестуемой характеристики стандартного образца более высокого класса.

3.1.2 метод сравнения: Метод измерений, в котором измеряемую величину сравнивают с однородной величиной аттестованного стандартного образца более высокого класса.

3.1.3 методика сравнения: Методика (совокупность правил и процедур), применяемая для передачи размера аттестуемой характеристики от стандартного образца более высокого класса к аттестуемому стандартному образцу и использующая метод сравнения.

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

СО – стандартный образец;

ЯМ – ядерный материал;

МВИ – методика выполнения измерений;

МСП – методика сравнения;

ПСС – пропорциональная составляющей систематической погрешности методики сравнения;

СКО – среднее квадратическое отклонение.

4 Передача размера дифференциальным методом

Данный метод аттестации СО основан на последовательных измерениях аттестованного СО высшего класса и аттестуемого СО при условии, что МСП свободна от значимой пропорциональной составляющей систематической погрешности.

Проверка отсутствия у МСП значимой ПСС погрешности основывается на методе добавок. При этом важно, чтобы при измерениях по МСП была обеспечена минимизация вклада в результат измерения влияющих факторов пробы. Подробно алгоритм оценки значимости ПСС приведен в приложении А.

При использовании дифференциального метода параллельно с измерением каждой пробы аттестуемого СО проводят измерение аттестуемой характеристики СО высшего класса для получения n пар сопряженных значений A_j, A_{aj} (j от 1 до n ; $n \geq 20$).

Для уменьшения влияния временного фактора на погрешность измерений рекомендуется следующий порядок выполнения параллельных определений: первое определение аттестуемого СО (A_1), первое определение аттестованного СО (A_{a1}), второе определение аттестуемого СО (A_2), второе определение аттестованного СО (A_{a2}) и т.д.

Вычисляют разности $R_j = A_j - A_{aj}$, среднее значение R и среднее квадратическое отклонение σ_R по формулам

$$R = \sum_{j=1}^n \frac{R_j}{n}, \quad (4.1)$$

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (R_j - R)^2}{n-1}}. \quad (4.2)$$

Аттестованное значение СО A_{CO} принимают равным

$$A_{CO} = A_a + R, \quad (4.3)$$

где A_a – аттестованное значение СО более высокого класса.

Погрешность аттестованного значения СО принимают равной

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\frac{(t_{(n-1),0,95} \sigma_R)^2}{n} + \Delta_a^2 + \theta_{np}^2 R^2}, \quad (4.4)$$

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

Δ_a – погрешность аттестованного СО более высокого класса;

θ_{np} – относительное значение пропорциональной составляющей неисключенной систематической составляющей погрешности методики сравнения.

Очевидно, что при аттестации СО разработчик стремится к получению наилучшей, т.е. имеющей минимально возможное значение, погрешности значения аттестуемой характеристики. Из трех составляющих, формирующих в соответствии с формулой (4.4) погрешность аттестованного значения СО, значения первой и третьей могут варьироваться в зависимости от того, как был организован эксперимент по передаче размера. Вторая составляющая является характеристикой, приписанной стандартному образцу высшего класса, и в данном эксперименте не может быть модифицирована. Таким образом, наилучшее значение погрешности может быть достигнуто в случае, когда первая и третья составляющая будут иметь значения, статистически незначимые по сравнению с Δ_a , т.е. не превысят значения $\frac{1}{3} \Delta_a$.

Рассмотрим возможные пути минимизации этих составляющих.

Первая составляющая характеризует случайное рассеяние значения R и может быть минимизирована путем увеличения количества определений n .

Третья составляющая представляет собой произведение двух величин – относительного значения пропорциональной составляющей неисключенной систематической погрешности методики сравнения θ_{np} и значения R , характеризующего фактически близость значений аттестуемой характеристики в аттестуемом СО и в образце высшего класса.

Следовательно, при планировании эксперимента следует стремиться, чтобы:

а) пропорциональная составляющая неисключенной систематической погрешности методики сравнения θ_{np} была как можно меньше;

б) значения аттестуемой характеристики в СО высшего класса и аттестуемом СО были как можно ближе.

При этом, чем меньше θ_{np} , тем большее различие между значениями аттестуемой характеристики в образце высшего класса и аттестуемом образце может позволить себе разработчик при одном и том же значении $\Delta(A_{CO})$. Пример передачи размера дифференциальным методом приведен в приложении Б.

5 Передача размера методом «пропорции»

Данный метод основан на получении результатов измерений (или аналитических сигналов) аттестованного (высшего класса) СО и аттестуемого СО при условии, что методика сравнения свободна от значимой постоянной составляющей систематической погрешности. Алгоритм оценки значимости постоянной систематической составляющей методики сравнения приведен в приложении В.

При использовании метода «пропорции» проводят n парных определений аттестуемого СО и аттестованного СО, получая, соответственно, значения A_j , A_{aj} или аналитические сигналы Y_j , Y_{aj} (j от 1 до n ; $n \geq 20$). Кроме этого, также как и в дифференциальном методе, очень важным является вопрос о сохранении неизменными всех факторов, вносящих вклад в неисключенную систематическую составляющую погрешности МСР.

По результатам парных определений вычисляют n значений отношений $K_j = A_j / A_{aj}$ или $K_j = Y_j / Y_{aj}$. Затем рассчитывают среднее значение отношений

$$K = \frac{\sum_{j=1}^n K_j}{n}. \quad (5.1)$$

Аттестованное значение стандартного образца будет равно

$$A_{CO} = K \cdot A_a, \quad (5.2)$$

где A_a – аттестованное значение СО высшей точности.

Погрешность аттестованного значения СО принимают равной

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\frac{A_a^2 (t_{(n-1),0,95} \sigma_K)^2}{n} + \Delta_a^2 + 2\theta_c^2}, \quad (5.3)$$

где θ_c – постоянная составляющая неисключенной систематической составляющей погрешности методики сравнения (значение критерия при проверке ее значимости);

Δ_a – погрешность аттестованного СО более высокого класса;

σ_K – среднее квадратическое отклонение величин K_j .

Пример передачи размера методом пропорции приведен в приложении Г.

6 Передача размера аттестуемой характеристики с помощью двух образцов (метод «вилки»)

В данном разделе рассмотрен случай передачи размера единицы аттестуемой характеристики от стандартных образцов более высокого класса к аттестуемому стандартному образцу, когда функция преобразования методики сравнения может быть представлена в виде линейной функции измеряемой величины X :

$$Y = a_1 + a_2 \cdot X . \quad (6.1)$$

В этом случае описанные в разделах 4 и 5 способы передачи размера единицы неприменимы. Очевидно, что необходимо использовать по крайней мере два стандартных образца и находить аттестованное значение путем решения системы двух линейных уравнений. Очевидно также, что для экспериментальной проверки линейной зависимости (6.1) необходимо использовать по крайней мере три стандартных образца. Критерии проверки линейности (в общем случае – соответствия экспериментальных данных принятой модели зависимости) приведены в разделе 7.

Предполагается, что для передачи размера единицы используются два стандартных образца более высокого класса, чем аттестуемый СО. Аттестованные значения этих стандартных образцов A_1 и A_2 должны находиться в диапазоне, для которого справедливо (6.1), кроме того, A_1 и A_2 выбирают соответственно меньшим и большим ожидаемого аттестованного значения A_X аттестуемого СО, т. е.

$$A_1 < A_X < A_2 . \quad (6.2)$$

Поэтому данный метод еще называют методом «вилки».

Схема измерений аналогична описанной в разделе 4 и предполагает параллельное проведение измерений аттестуемого СО и соответствующей аттестуемой характеристики обоих СО высшего класса.

Для уменьшения влияния временного фактора на погрешность измерений рекомендуется следующий порядок выполнения параллельных определений: первое определение первого СО высшего класса, первое определение аттестуемого СО, первое определение второго СО высшего класса; второе определение первого СО высшего класса, второе определение аттестуемого СО, и т.д.

В результате будет получено три совокупности по n измеренных значений аналитических сигналов обоих СО высшего класса Y_{1j} и Y_{2j} и аттестуемого СО - Y_{Xj} (j от 1 до n).

Для каждого параллельного определения вычисляют оценку A аттестованного значения аттестуемого СО

$$A_j = \frac{Y_{Xj}(A_2 - A_1) - Y_{1j}A_2 + Y_{2j}A_1}{Y_{2j} - Y_{1j}}. \quad (6.3)$$

По всем значениям A_j вычисляют среднее арифметическое, которое принимают за аттестованное значение СО A_{CO} , среднее квадратическое отклонение σ и случайную погрешность среднего значения ε по формулам

$$A_{CO} = \frac{\sum_{j=1}^n A_j}{n}, \quad (6.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - A_{CO})^2}{n-1}}, \quad (6.5)$$

$$\varepsilon = \frac{t_{(n-1),0,95}\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (6.6)$$

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

Погрешность аттестованного значения СО принимают равной

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\varepsilon^2 + \left(\frac{\Delta_1(A_2 - A_X)}{A_2 - A_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_2(A_X - A_1)}{A_2 - A_1}\right)^2}, \quad (6.7)$$

где Δ_1 и Δ_2 - погрешности уже аттестованных СО более высокого класса.

Уравнение (6.7) получено из уравнения (6.3) в соответствии с формулой

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial Y_i(A_i)}\right)^2 \cdot \Delta^2 Y_i}, \quad (6.8)$$

если $X = f(Y_1, Y_2, \dots, Y_n, A_i)$ – функция аттестуемого значения от аргументов Y_i, A_i ; Δ_{Y_i} – погрешности аргументов Y_X, Y_1, Y_2, A_1, A_2 , без учета возможной корреляции аргументов.

Выражение (6.7) можно преобразовать к более короткому виду, вводя обозначения

$$\frac{A_X - A_1}{A_2 - A_1} = \alpha, \quad (6.9)$$

$$\frac{A_2 - A_X}{A_2 - A_1} = 1 - \alpha. \quad (6.10)$$

$$\text{Тогда } \Delta(A_{CO}) = \sqrt{\varepsilon^2 + (\Delta_1(1 - \alpha) + \Delta_2\alpha)^2}. \quad (6.11)$$

Необходимо отметить, что случайная составляющая погрешности ε оценивается по схеме (6.3) - (6.6) с целью учета корреляция между случайными погрешностями аналитических сигналов Y_{1j}, Y_{2j}, Y_{Xj} . Так, если посчитать случайные погрешности средних значений аналитических сигналов $\varepsilon_X, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ (по формулам, аналогичным (6.4) - (6.6)) и затем вычислить оценку случайной составляющей погрешности по формуле для косвенных измерений, аналогичной (6.8), то такая оценка будет завышенной. Пример передачи размера методом вилки приведен в приложении Д.

7 Передача размера аттестуемой характеристики методом градуировки

В данном разделе рассмотрен случай передачи размера единицы аттестуемой характеристики от СО более высокого класса к аттестуемому СО, когда функция преобразования методики сравнения может быть представлена в виде произвольной (но известной) функции измеряемой величины X

$$Y = f(X, a_1, a_2, \dots, a_m), \quad (7.1)$$

где a_1, a_2, \dots, a_m – параметры функциональной зависимости, m – их количество.

Очевидно, что если эта функция описывается m параметрами, то экспериментатор должен иметь в своем распоряжении не менее m СО более высокого класса. Тогда будет возможно реализовать схему аттестационных измерений, похожую на описанную в разделе 6, но для вывода основных формул для аттестованного значения (вместо (6.4)) и погрешности (вместо (6.11)) придется решить систему $(m+1)$ уравнений, возможно, нелинейных. Это сложная задача, требующая специального

анализа в каждом конкретном случае. Поэтому в настоящем документе мы ограничимся общей схемой такого анализа, описанной в разделе 6.

Также можно привести и общую схему определения аттестованного значения и погрешности СО для случая, когда экспериментатор имеет в своем распоряжении $l > m$ СО более высокого класса. Очевидно, в этом случае для нахождения параметров a_1, a_2, \dots, a_m функциональной зависимости (7.1) имеется переопределенная система уравнений (количество неизвестных меньше количества уравнений). Наилучшие оценки параметров находят, используя алгоритм, описанный в приложении Е. Схема измерений аналогична разделу 6 (параллельная схема). В качестве значений аргумента X_j берут аттестованные значения СО высшего класса; в качестве значений функции Y_j – средние значения величин аналитического сигнала

$$Y_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n Y_{ik} , \quad (7.2)$$

где n - количество параллельных определений.

В качестве средних квадратических отклонений значений функции σ_{Y_j} берут СКО средних значений Y_j

$$\sigma_{Y_i} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (Y_{ik} - Y_i)^2} . \quad (7.3)$$

Определенную сложность представляет вопрос – что брать в качестве СКО значений аргумента σ_{X_j} ? Эти СКО должны быть некоррелированы. Поэтому из значений погрешности СО высшего класса необходимо выделить общую составляющую. Приведем такой пример. Используется комплект СО массы ^{235}U , изготовленных из одного материала, для которого была определена массовая доля общего урана μ и условная массовая доля ^{235}U ξ (отношение массы ^{235}U к массе урана общего). Масса ^{235}U M_j в каждом (j -ом) СО определялась как

$$M_j = \mu \cdot \xi \cdot P_j , \quad (7.4)$$

где P_j – масса материала в j -ом СО.

В общем случае погрешность СО вычисляется по формуле

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\Delta_a^2 + 1,96 \cdot \sigma_n^2} , \quad (7.5)$$

где Δ_a – погрешность аттестационного анализа;

σ_n – характеристика неоднородности материала СО.

Неоднородность материала, конечно, влияет на величину Δ_a , но этим вкладом можно пренебречь по сравнению с величиной $1,96 \cdot \sigma_n$. Если аттестуемая характеристика – функция от нескольких других аттестуемых характеристик, то и ее погрешность является функцией от погрешности других характеристик.

Относительная погрешность аттестуемой характеристики (массы ^{235}U)

$$\delta_M = \sqrt{\delta_\mu^2 + \delta_\xi^2 + \delta_P^2}, \quad (7.6)$$

где δ_μ – относительная погрешность массовой доли общего урана;

δ_ξ – относительная погрешность доли ^{235}U в уране;

δ_P – относительная погрешность взвешивания материала.

Погрешность аттестационного анализа по массовой доле общего урана составила Δ_μ , СКО неоднородности материала по массовой доле общего урана составило σ_μ . Погрешность аттестационного анализа по условной массовой доле ^{235}U составила Δ_ξ , СКО неоднородности материала по условной массовой доле ^{235}U пренебрежимо мало. Погрешность взвешивания для j -го СО комплекта составила Δ_{Pj} .

Тогда составляющие погрешности Δ_μ и Δ_ξ – являются общими для всех СО комплекта – корреляция между ними равна 100 %, а составляющие погрешности σ_μ и Δ_{Pj} некоррелированы друг с другом. В итоге относительная погрешность

$$\delta_{\text{общ}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_\xi}{\xi}\right)^2} \quad (7.7)$$

является общей для всех СО комплекта, а относительные погрешности

$$\delta_j = \sqrt{\left(\frac{\Delta_{Pj}}{P_j}\right)^2 + \left(\frac{1,96 \cdot \sigma_\mu}{\mu}\right)^2} \quad (7.8)$$

индивидуальны для каждого СО комплекта и некоррелированы друг с другом.

Поэтому в качестве СКО значений аргумента σ_{Xj} (абсолютных) надо брать значения

$$\sigma_{Xj} = \frac{\Delta_j}{1,96} = \frac{M_j \cdot \delta_j}{1,96}. \quad (7.9)$$

Аргументом является масса ^{235}U .

Далее строят функциональную зависимость в соответствии с приложением А, т.е. находят наилучшие значения параметров a_1, a_2, \dots, a_m .

Аттестованное значение СО A_{CO} находят, решая уравнение

$$A_{CO} = f(X, a_1, a_2, \dots, a_m) \quad (7.10)$$

относительно X и полагая его равным корню этого уравнения. Здесь A_{CO} - среднее значение величины аналитического сигнала от аттестуемого СО, вычисленное по формуле, аналогичной формуле (7.2).

Погрешность аттестационного анализа вычисляют по формуле

$$\Delta_a = \sqrt{\Delta_{\text{общ}}^2 + I_x^2 + \left(\frac{t_{(n-1),0,95} \sigma_{Y_{cp}} I_x}{I_y} \right)^2}, \quad (7.11)$$

где $\Delta_{\text{общ}}$ вычисляется по формуле $\Delta_{\text{общ}} = A_{CO} \cdot \delta_{\text{общ}}$; (7.12)

$t_{(n-1),0,95}$ – 95 % квантиль распределения Стьюдента с $(n-1)$ степенями свободы;

$\sigma_{Y_{cp}}$ – СКО среднего значения аналитического сигнала для аттестуемого СО, вычисленное по формуле, аналогичной (7.3);

I_y – ширина доверительного интервала в точке $X = A_{CO}$, выраженная в единицах величины выходного сигнала, вычисленная по формуле (Е.7) приложения Е;

I_x – ширина доверительного интервала в точке $X = A_{CO}$, выраженная в единицах величины входного сигнала, вычисленная по формуле (Е.11) приложения Е.

Вид функции (7.1) должен быть определен тщательным исследованием методики сравнения, поэтому при расчете величины I_y в формуле (Е.7) коэффициент T принимают равным 1,96 (см. приложение Е). Пример применения метода градуировки приведен в приложении Ж.

8 Передача размера аттестуемой характеристики при косвенных измерениях

В данном разделе рассмотрены особенности передачи размера аттестованной характеристики стандартного образца в случае, когда она не определяется прямо по какой-либо МСР, а является результатом расчета. При этом в расчетной формуле фигурируют характеристики, установленные по различным МСР, и каждая из этих характеристик должна быть определена путем передачи размера от «своего» стандартного образца. В разделе использованы алгоритмы, описанные в [1].

Передача размера для каждой из используемых в расчете характеристик (в зависимости от используемых МСР) может происходить по любому из способов, описанных в 1.3 - 1.6 [1]. Измерения выполняются по независимым МВИ, поэтому корреляцию между ними можно считать равной нулю.

При расчете аттестуемой характеристики по формуле

$$A_{CO} = f(a_1, a_2, \dots, a_m), \quad (8.1)$$

где (a_1, a_2, \dots, a_m) - параметры, измеренные по независимым МВИ.

Оценка погрешности этой характеристики проводится по формуле

$$\Delta(A_{CO}) = K \cdot S_{\Sigma}, \quad (8.2)$$

где K - коэффициент, зависящий от закона распределения величин СКО, образующих суммарную СКО - S_{Σ} , эффективного количества степеней свободы и доверительной вероятности;

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S(\tilde{A})^2 + \frac{\theta^2}{3}} - \text{оценка комбинированного СКО, являющегося суперпозицией оценок СКО } (S(\tilde{A})) \text{ и неисключенных систематических погрешностей параметров } a_i \text{ } (\theta).$$

Коэффициент K вычисляется по формуле

$$K = \frac{\varepsilon + \theta}{S(\tilde{A}) + \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\theta_i^2}{3}}}. \quad (8.3)$$

Среднее квадратическое отклонение случайной погрешности результата косвенного измерения $S(\tilde{A})$ вычисляют по формуле

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial a_i} \right)^2 S^2(\tilde{a}_i)}, \quad (8.4)$$

где $S(\tilde{a}_i)$ - среднее квадратическое отклонение случайных погрешностей результата измерения a_i аргумента;

$\frac{\partial f}{\partial a_i}$ - первая производная от функции f по аргументу a_i , вычисленная в точке,

соответствующей результатам измерений по разным МСР.

Суммарная неисключенная систематическая погрешность результатов измерений вычисляется по формуле

$$\theta = k \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f(\dots)}{\partial a_i} \theta(a_i) \right)^2}, \quad (8.5)$$

где $k = 1,1$ для вероятности $P = 0,95$;

$\theta(a_i)$ - границы неисключенных систематических погрешностей аргументов a_i .

Доверительные границы случайной погрешности результата косвенного измерения при условии, что распределения погрешностей результатов измерений аргументов не противоречат нормальным распределениям, вычисляются (без учета знака) по формуле

$$\varepsilon = t_{P, \nu_{eff}} S(\tilde{A}), \quad (8.6)$$

где $t_{P, \nu_{eff}}$ – коэффициент Стьюдента, соответствующий доверительной вероятности P и числу степеней свободы ν_{eff} .

При нормальном законе распределения погрешностей в задействованных при аттестации МСР, многократных (не менее 20) измерениях, для вероятности $P = 0,95$, а также, если в расчетной формуле все входящие в нее параметры a_i – сомножители, формула (8.2) преобразуется к виду

$$\delta(A_{CO}) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \delta_{ai}^2}, \quad (8.7)$$

где $\delta(A_{CO})$ – относительная погрешность аттестуемой характеристики;

δ_{ai} – относительные значения суммарной погрешности измерений входящих в расчетную формулу характеристик.

Класс СО определяется местом, которое он занимает в системе передачи размера и погрешностью аттестованных в нем характеристик. Аттестуемому образцу присваивается класс, на единицу больший нижнего класса СО, участвовавшего в аттестации, т.е. если, например, в аттестации участвовали образцы первого и второго классов, то аттестуемому образцу присваивается третий класс.

Таким образом, почти все образцы, аттестуемые косвенным методом, будут иметь третий класс, за редким исключением случаев, когда при аттестации задействованы образцы только первого класса.

Примером такой расчетной аттестованной характеристики может быть масса урана-235 в диоксиде урана. Такие стандартные образцы необходимы для МВИ, основанных на активных счетчиках нейтронных совпадений. Аттестуемая характеристика является результатом расчета по формуле

$$m_{235} = M \cdot C_U \cdot C_{235} , \quad (8.8)$$

где M – масса диоксида урана;

C_U – массовая доля урана в этом диоксиде урана;

C_{235} – условная массовая доля изотопа урана-235.

В формуле фигурируют три характеристики, устанавливаемые каждая по своей МСР: C_U – по гравиметрической МСР, или масс-спектрометрической при изотопном разбавлении, или кулонометрической; C_{235} – по масс-спектрометрической или гамма-спектрометрической МСР, M – масса диоксида урана, определяемого при взвешивании. При этом в измерениях по разным МСР задействованы разные стандартные образцы. Подробный пример с числовыми данными приведен в приложении И.

9 Процедура обеспечения единства измерений (прослеживаемости) для стандартных образцов

9.1 В данном разделе установлен порядок обеспечения прослеживаемости для СО, применяемых в СГУиК. Формальным итогом процедуры обеспечения прослеживаемости является присвоение каждому СО класса. При построении системы СО для целей СГУиК необходимо связать уже существующие стандартные образцы, аттестованные до введения классов, с вновь аттестуемыми СО, и, соответственно, присвоить каждому образцу класс.

Общий принцип обеспечения прослеживаемости таков: все виды ЯМ, в зависимости от химической природы соединений и аттестуемой характеристики, разбиваются на группы (например, металлы и сплавы урана, оксиды урана, соли урана). Измерения в каждой из этих групп обеспечиваются своей собственной группой СО с четко выраженной структурой классов. Во главе каждой группы СО стоят образцы первого класса, аттестованные либо на массовую долю основного вещества, либо на изотопный состав или массу основного вещества (изотопа), которые обеспечивают передачу размера своей аттестованной характеристики образцам второго класса, в свою очередь, передающим размеры своих характеристик образцам третьего класса.

Формирование групп ЯМ с вертикальной структурой СО по каждой группе должно являться предметом отдельного документа, и здесь не рассматривается. Основные критерии формирования – экономическая и методическая целесообразность.

Критерии эти действуют в противоположных направлениях: с экономической точки зрения выгоднее, чтобы таких групп ЯМ было как можно меньше, т.к. это сведет к минимуму количество необходимых образцов первого класса, а с методической – такие группы должны существовать для каждой из разновидностей различных соединений ЯМ, т.к. это минимизирует погрешности передачи размера характеристик за счет устранения влияния матрицы СО.

В процедуре обеспечения прослеживаемости применяются МСР, при этом используются методы, описанные в разделах 4 - 7.

В настоящем стандарте рассмотрены следующие варианты процедуры обеспечения прослеживаемости для СО, образующих группы по видам ЯМ:

- аттестован новый СО с погрешностью меньшей, по сравнению с погрешностью уже утвержденного СО первого класса для группы ЯМ;
- аттестован СО первого класса для группы образцов, ранее не имевших класса. Этот вариант является наиболее характерным при становлении системы.

Далее в тексте для удобства использованы термины «новый» СО и «старый» СО. Термин «новый» СО относится к вновь аттестованному СО первого класса, термин «старый» СО относится к СО, существовавшему до появления «нового» СО.

9.2 В первом варианте процедуру обеспечения прослеживаемости проводит одна из лабораторий, доказавших в процессе реализации программы межлабораторных сличений свою техническую компетентность и определенная для этой цели советом экспертов. В зависимости от МСР выбирается один из методов по разделам 4 - 7 и проводится сравнение измеренной и аттестованных характеристик «старого» образца по критерию

$$\left| \bar{A}_1 - A_1 \right| \leq \Delta_{A_1}, \quad (9.1)$$

где \bar{A}_1 - результат измерений по МСР «старого» СО, средний по большому количеству параллельных определений;

A_1 - паспортное аттестованное значение «старого» СО;

Δ_{A_1} - погрешность значения аттестованной характеристики «старого» СО (паспортная).

Количество параллельных определений по МСР должно быть не менее 20.

В случае выполнения критерия (9.1) «старый» СО сохраняет аттестованное значение и его погрешность и ему присваивается второй класс. Все связанные со «старым» СО образцы сохраняют свои классы и приписанные метрологические характеристики.

В случае невыполнения критерия (9.1), для него принимается новое аттестованное значение \bar{A}_1 и погрешность, соответствующая выбранному методу по разделам 4 - 7 настоящего стандарта. Лаборатория, проводившая сравнение, выпускает документ о результатах сравнения образцов, который рассылается на заинтересованные предприятия. Предприятиям-разработчикам образцов, входящих в группу «старого» СО, предлагается внести корректировку в аттестованные значения и переоформить документы на всю группу СО в установленном порядке. Корректировка проводится на основании использования новых метрологических характеристик «старого» СО и материалов предыдущей аттестации с его участием.

9.3 Во втором варианте проводятся измерения аттестуемых характеристик образцов, для которых разработчик, исходя из их характеристик, должен получить второй или третий класс, при этом используются МСР по разделам 4 - 7. Объектом измерений являются контрольные экземпляры ранее аттестованных СО (для комплекта – один из экземпляров контрольного комплекта). Измерения выполняют лаборатории предприятия-разработчика или специально определенная для этой цели советом экспертов лаборатория. Проводят сравнение измеренной и аттестованных характеристик «старого» образца по критерию (9.1), при этом количество параллельных определений в МСР должно быть не менее 20.

В случае выполнения критерия (9.1), «старый» СО сохраняет метрологические характеристики, в установленном порядке ему присваивается второй или третий класс. По результатам процедуры прослеживаемости выпускается отчет, который направляется на заинтересованные предприятия и во ФГУП ВНИИНМ. Заинтересованные предприятия - это предприятия-пользователи этого СО и предприятия-разработчики и пользователи тех СО, для аттестации которых использовался данный образец, получивший второй класс. Образцам, аттестованным с применением СО, получившего второй класс и сохранившего значения аттестованных характеристик, присваивается третий класс без проведения дополнительных измерений, необходима только перерегистрация СО.

В случае невыполнения критерия (9.1) происходит переаттестация «старого» СО, для него принимается новое аттестованное значение \bar{A}_1 , и в установленном порядке присваивается 2 или 3 класс. Предприятиям-разработчикам СО, для аттестации которых использовался данный СО, предлагается внести корректировку в аттестованные значения и переоформить документы в установленном порядке. Корректировка проводится на основании использования новых метрологических характеристик и материалов предыдущей аттестации с его участием.

П р и м е ч а н и е - Если характеристики СО таковы, что он не может претендовать на второй класс согласно классификации ГОСТ 8.609, и в группе отсутствуют СО второго класса, то по результатам проведения процедуры прослеживаемости с новым образцом первого класса, ему присваивается третий класс. Если в группе присутствуют образцы второго класса, процедура прослеживаемости осуществляется с их участием по критерию (9.1).

Приложение А (рекомендуемое)

Оценка значимости пропорциональной систематической составляющей погрешности методики

Проверка отсутствия у методики сравнения значимой ПСС основывается на методе добавок. При этом важно, чтобы при измерениях по МСР была обеспечена минимизация вклада в результат измерения влияющих факторов пробы.

При проверке для измерений используют две пробы материала, в одну из которых вводится добавка D аттестуемого компонента в таком количестве, чтобы его масса стала примерно в полтора-два раза больше, чем в исходной пробе. Количество измерений в условиях повторяемости пробы и пробы с добавкой должно быть одинаковым.

Результат измерений пробы представляют в виде суммы двух составляющих

$$X = m + e, \quad (\text{A.1})$$

а результат измерений пробы с добавкой в виде

$$X' = m + D + b \cdot D + e', \quad (\text{A.2})$$

где m - общее среднее результатов (математическое ожидание) в исходном материале (без добавки);

e, e' - погрешности результатов измерений в условиях повторяемости с математическими ожиданиями равными нулю;

$b \cdot D$ - пропорциональная составляющая систематической погрешности.

В формулы (A.1) и (A.2) не входит постоянная составляющая систематической погрешности результатов измерений ввиду того, что при вычитании результатов измерений пробы и пробы с добавкой эта составляющая исчезнет.

Метод добавок позволяет определить коэффициент b и его СКО $\sigma_c(b)$. Индекс «с» подчеркивает, что речь идет о систематической составляющей погрешности МСР.

Усредняя результаты в пробах без добавки и в пробах с добавкой и заменяя погрешности для средних результатов в условиях повторяемости их математическими ожиданиями, получим систему уравнений с двумя неизвестными

$$\begin{cases} \bar{X} = m \\ \bar{X}' = m + D + b \cdot D \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим уравнение для определения коэффициента b

$$\bar{X}' - \bar{X} = D + b \cdot D. \quad (\text{A.4})$$

Из уравнения (A.4) получаем

$$b = \frac{\bar{X}' - \bar{X}}{D} - 1. \quad (\text{A.5})$$

Суммарное СКО $\sigma_c(b)$ определяется из уравнения

$$\sigma_c^2(b) = \left(\frac{\partial b}{\partial \bar{X}'}\right)^2 \cdot \sigma^2(\bar{X}') + \left(\frac{\partial b}{\partial \bar{X}}\right)^2 \cdot \sigma^2(\bar{X}) + \left(\frac{\partial b}{\partial D}\right)^2 \cdot \sigma_c^2(D). \quad (\text{A.6})$$

Используя уравнение (A.5) находим частные производные, необходимые для вычисления СКО по уравнению (A.6).

$$\frac{\partial b}{\partial \bar{X}'} = \frac{1}{D}, \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial b}{\partial \bar{X}} = -\frac{1}{D}, \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial b}{\partial D} = -\frac{\bar{X}' - \bar{X}}{D^2}. \quad (\text{A.9})$$

Подставив значения частных производных из уравнений (A.7) - (A.9) в уравнение (A.6), получим уравнение

$$\sigma_c^2(b) = \frac{1}{D^2} \cdot \left[\sigma^2(\bar{X}') + \sigma^2(\bar{X}) + \frac{(\bar{X}' - \bar{X})^2}{D^2} \cdot \sigma_c^2(D) \right]. \quad (\text{A.10})$$

Из уравнения (A.10) СКО $\sigma_c(b)$ равно

$$\sigma_c(b) = \frac{1}{D} \cdot \sqrt{\sigma^2(\bar{X}') + \sigma^2(\bar{X}) + \frac{(\bar{X}' - \bar{X})^2}{D^2} \cdot \sigma_c^2(D)}. \quad (\text{A.11})$$

Проверка отсутствия у МСР значимой ПСС эквивалентна проверке статистической гипотезы о равенстве нулю коэффициента b из уравнения (A.2). Для проверки истинности этой гипотезы необходимо проверить выполнение неравенства

$$\frac{|b|}{\sigma_c(b)} \leq t_{0,95,veff}, \quad (\text{A.12})$$

где $t_{0,95,veff}$ - квантиль распределения Стьюдента со степенями свободы V_{eff} . Метод вычисления V_{eff} в соответствии с Руководством по выражению неопределенностей (GUM) основан на уравнении Велча-Саттерсвейта

$$\frac{\sigma_c^4(b)}{V_{eff}} = \frac{\sigma^4(\bar{X}')}{\nu_1} \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial \bar{X}'}\right)^2 + \frac{\sigma^4(\bar{X})}{\nu_2} \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial \bar{X}}\right)^2 + \frac{\sigma_c^4(D)}{\nu_3} \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial D}\right)^2, \quad (\text{A.13})$$

где $\nu_1, \nu_2,$ и ν_3 - число степеней свободы СКО $\sigma(\bar{X}')$, $\sigma(\bar{X})$ и $\sigma_c(D)$.

Ввиду того, что оценка $\sigma_c(D)$ является расчетной для равномерного закона распределения, число степеней свободы для неё равно бесконечности, и, соответственно, третий член правой части уравнения (A.13) равен нулю. Принимая $\nu_1 = \nu_2 = n-1$, из уравнения (A.13) можно определить эффективное число степеней свободы

$$V_{eff} = n \frac{[\sigma^2(\bar{X}) + \sigma^2(\bar{X}')]^2}{\sigma^4(\bar{X}) + \sigma^4(\bar{X}')}. \quad (\text{A.14})$$

Неравенство (A.12) можно представить в следующем виде. Подставляем значения коэффициента b из уравнения (A.5) и СКО $\sigma_c(b)$ из уравнения (A.11), получим

$$\frac{\left| \frac{\bar{X}' - \bar{X}}{D} - 1 \right|}{\frac{1}{D} \cdot \sqrt{\sigma^2(\bar{X}') + \sigma^2(\bar{X}) + \frac{(\bar{X}' - \bar{X})^2}{D^2} \cdot \sigma_c^2(D)}} \leq t_{0,95,veff}. \quad (\text{A.15})$$

Неравенство (A.15) можно представить в виде

$$\left| \bar{X}' - \bar{X} - D \right| \leq t_{0,95,veff} \cdot \sqrt{\sigma^2(\bar{X}') + \sigma^2(\bar{X}) + \frac{(\bar{X}' - \bar{X})^2}{D^2} \cdot \sigma_c^2(D)} = \theta_c. \quad (\text{A.16})$$

Выполнение неравенства (A.16) означает незначимость ПСС.

На практике при оценке ПСС количество параллельных определений n больше 20, и, следовательно, коэффициент Стьюдента можно принимать равным 2, не рассчитывая эффективное число степеней свободы, которое может принимать значения от n до $2n-2$.

Таким образом, критерием незначимости пропорциональной составляющей систематической погрешности выступает погрешность введения добавки и значение этого критерия, в общем случае, должно быть в дальнейшем учтено в качестве одной из составляющих погрешности значения аттестуемой характеристики СО. Поэтому для устранения вклада этого критерия в суммарную погрешность аттестуемого СО при введении добавки в пробу необходимо обеспечить незначимость погрешности добавки по сравнению с погрешностью аттестуемого СО.

Приложение Б (рекомендуемое)

Аттестация стандартного образца состава диоксида урана на содержание урана

Для передачи размера аттестованной характеристики в качестве образца высшего класса использован стандартный образец состава закиси-оксида урана со значением аттестуемой характеристики – массовой доли урана ($84,784 \pm 0,016$) %.

Предварительно методом добавок было установлено отсутствие у используемой для передачи размера методики сравнения значимой пропорциональной систематической погрешности. Относительная неисключенная систематическая составляющая погрешности методики, установленная при ее аттестации расчетным путем, имеет значение $\theta = \pm 0,0018$. Структура неисключенной систематической составляющей погрешности МСР не исследовалась, поэтому не представляется возможным вычленивать пропорциональную и постоянную составляющие. Поэтому за величину пропорциональной неисключенной систематической погрешности МСР было принято суммарное значение $\theta_{np} = \theta = 0,0018$.

Один оператор за возможно короткий промежуток времени провел попарно ($n = 20$) измерений содержания урана в аттестованном образце высшего класса точности и в аттестуемом образце. Результаты приведены в таблице Б.1.

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

ГСО, A_{ai} , м.д., %	Аттестуемый СО, A_i , м.д., %	$R_i = A_i - A_{ai}$	
84,76	88,10	3,34	
84,78	88,05	3,27	
84,79	88,12	3,33	
84,78	88,09	3,31	
84,79	88,08	3,29	
84,80	88,11	3,31	
84,75	88,07	3,32	
84,78	88,10	3,32	
84,76	88,13	3,37	
84,78	88,13	3,35	
84,79	88,10	3,31	
84,75	88,10	3,35	
84,80	88,07	3,27	
84,78	88,09	3,31	
84,77	88,12	3,35	
84,77	88,06	3,29	
84,76	88,11	3,35	
84,78	88,08	3,30	
84,79	88,10	3,31	
84,79	88,10	3,31	
среднее	84,778	88,096	3,318
СКО	0,0151	0,0221	0,0275

При обработке результатов по дифференциальному методу получены следующие метрологические характеристики стандартного образца:

- аттестованное значение $A_{CO} = 84,784 + 3,318 = 88,102$ м.д., % (см. формулу (4.3));
- погрешность аттестованного значения

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\frac{(2,093 \cdot 0,0275)^2}{20} + 0,016^2 + 0,0018^2 \cdot 3,318^2} = 0,021 \text{ м.д., \% (см. формулу (4.4)).}$$

Приложение В (рекомендуемое)

Оценка значимости постоянной составляющей систематической погрешности методики

Способ проверки отсутствия у МСР значимой постоянной составляющей систематической погрешности основан на методе варьирования навески. Для измерений используют навески пробы с разной массой, отличающиеся друг от друга в полтора-два раза. Для каждой массы навески количество параллельных определений n должно быть одинаковым. Все остальные условия измерений (средства измерений, оператор, градуировочная зависимость и т.п.) также должны быть неизменными. Получают в соответствии с МСР n результатов в пробах исходной массы X_{1i} и n результатов в пробах большей массы X_{2i}

Вычисляют средние значения \bar{X}_1 , \bar{X}_2 и СКО $\sigma(\bar{X}_1)$, $\sigma(\bar{X}_2)$ по формулам

$$\bar{X}_1 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_{1i}, \quad (\text{B.1})$$

$$\bar{X}_2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_{2i}, \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma(\bar{X}_1) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_{1i} - \bar{X}_1)^2}, \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma(\bar{X}_2) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_{2i} - \bar{X}_2)^2}. \quad (\text{B.4})$$

Полученный результат измерения в массовых долях в пробе большей массы \bar{X}_2 сравнивают с результатом измерения исходной пробы меньшей массы \bar{X}_1 . При этом, если выполняется условие

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq t_{0,95,veff} \cdot \sqrt{\sigma^2(\bar{X}_1) + \sigma^2(\bar{X}_2)} = \theta_c, \quad (\text{B.5})$$

где число степеней свободы V_{eff} вычисляют по формуле

$$V_{eff} = n \frac{[\sigma^2(\bar{X}_1) + \sigma^2(\bar{X}_2)]^2}{\sigma^4(\bar{X}_1) + \sigma^4(\bar{X}_2)} - 2, \quad (\text{B.6})$$

то принимается решение, что МВИ свободна от значимой постоянной составляющей систематической погрешности, и что при аттестации СО можно применять метод «пропорции».

На практике при оценке постоянной составляющей систематической погрешности методики количество параллельных определений n больше 20, и, следовательно, коэффициент Стьюдента можно принимать равным 2, не рассчитывая эффективное число степеней свободы.

Значение этого критерия в общем случае должно быть в дальнейшем учтено в качестве одной из составляющих погрешности значения аттестуемой характеристики СО. Поэтому для устранения вклада этого критерия в суммарную погрешность аттестуемого СО необходимо обеспечить, чтобы случайная погрешность результата измерения \bar{X}_1 и \bar{X}_2 была незначима по сравнению с погрешностью аттестуемого СО.

Приложение Г (рекомендуемое)

Пример применения для передачи размера метода «пропорции»

Проводится аттестация стандартного образца состава металлического плутония на содержание плутония. Для передачи размера аттестованной характеристики в качестве образца высшего класса использован стандартный образец состава металлического плутония со значением аттестуемой характеристики – массовой доли плутония – $(99,984 \pm 0,010) \%$.

Неисключенная систематическая составляющая погрешности методики сравнения имеет значение $\theta = \pm 0,02$ м.д., %.

Один оператор за возможно короткий промежуток времени провел попарно ($n = 20$) измерений содержания плутония в аттестованном образце высшего класса и в аттестуемом образце. Результаты приведены в таблице Г.1.

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

СО высшего класса, A_{aj} , м.д., %	Аттестуемый СО, A_j , м.д., %	$K_j = A_j/A_{aj}$	
99,970	99,869	0,9990	
99,968	99,870	0,9990	
99,975	99,877	0,9990	
99,981	99,873	0,9989	
99,984	99,881	0,9990	
99,983	99,884	0,9990	
99,989	99,886	0,9990	
99,989	99,888	0,9990	
99,985	99,889	0,9990	
99,992	99,890	0,9990	
99,974	99,873	0,9990	
99,970	99,878	0,9991	
99,979	99,875	0,9990	
99,980	99,878	0,9990	
99,978	99,884	0,9991	
99,985	99,882	0,9990	
99,983	99,876	0,9989	
99,989	99,883	0,9989	
99,990	99,885	0,9989	
99,994	99,889	0,9989	
Сред. знач.	99,9819	99,8805	0,9990
СКО	0,007629	0,006509	0,00004220

При обработке результатов по методу «пропорции» получены следующие метрологические характеристики стандартного образца:

- аттестованное значение $A_{CO} = 0,999 \cdot 99,984 = 99,884$ м.д., % (см. формулу (5.2));

- погрешность аттестованного значения

$$\Delta(A_{CO}) = \sqrt{\frac{(99,984 \cdot 2,093 \cdot 0,000042)^2}{20} + 2 \cdot 0,02^2 + 0,01^2} = 0,03 \text{ м.д., \% (см. формулу (5.3)).}$$

Приложение Д (рекомендуемое)

Передача размера методом «вилки»

Для передачи размера единицы аттестуемому СО использованы два СО более высокого класса, имеющие следующие аттестованные значения A_1 и A_2 и погрешности Δ_1 и Δ_2

$$A_1 = 10,21 \pm 0,03; \quad A_2 = 20,19 \pm 0,04. \quad (\text{Д.1})$$

Используемая методика сравнения имеет неисключенную систематическую составляющую погрешности, описываемую линейной функцией, а максимальные (для $P = 0,95$) значения постоянной θ_c и пропорциональной θ_{np} составляющих соответственно равны

$$\theta_c = \pm 0,05; \quad \theta_{np} = \pm 0,0045 \cdot X, \quad (\text{Д.2})$$

В результате измерений получены приведенные в таблице Д.1 средние значения аналитических сигналов Y_1, Y_2, Y_X , среднее значение $A_{ср}$ (см. формулу (6.4)), а также соответствующие значения среднего квадратического отклонения σ (см. формулу (6.5)) и доверительного интервала случайной погрешности ε (см. формулу (6.6)).

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

-	Y_1	Y_2	Y_X	А
Среднее	10,176	20,162	13,081	13,113
СКО σ	0,030	0,048	0,091	0,086
ε	0,016	0,026	0,050	0,048

Поскольку за аттестованное значение A_{CO} принимают среднее значение $A_{ср}$, и рассчитав по формуле (6.7) погрешность аттестованного значения $\Delta(A_{CO})$ получаем $A_{CO} = 13,113$; $\Delta(A_{CO}) = 0,058$, или, после округления в соответствии с принятыми правилами,

$$A_{CO} = 13,11 \pm 0,06. \quad (\text{Д.3})$$

Если бы данный СО аттестовали без применения метода «вилки», то аттестованное значение было бы принято равным $A_{CO} = Y_X = 13,081$, а его погрешность вычисляли по формуле

$$\Delta_X = \sqrt{\varepsilon_X^2 + \theta^2}, \quad (\text{Д.4})$$

где $\varepsilon_X = 0,050$, а $\theta = \pm (\theta_c + \theta_{np} \cdot A_{CO}) = \pm (0,05 + 0,0045 \cdot A_{CO}) = 0,11$.

В результате аттестованное значение было бы равно $A_{CO} = 13,09 \pm 0,12$, т.е. погрешность аттестованного значения $\Delta(A_{CO})$ составила бы 0,12, что вдвое больше значения, полученного по «методу» вилки.

Приложение Е (рекомендуемое)

Построение функциональных зависимостей

В измерительной технике и метрологии очень часто встречается задача нахождения функциональной зависимости

$$Y = f(X, a_1, a_2, \dots, a_m), \quad (\text{E.1})$$

между двумя величинами X и Y по n парам значений X_j и Y_j .

Здесь a_1, a_2, \dots, a_m - параметры функциональной зависимости, m – их количество.

Количество экспериментальных точек функциональной зависимости должно удовлетворять условию $n > m$.

Предполагается, что значения X_j и Y_j подчиняются нормальному закону распределения, при этом известны или могут быть определены средние квадратические отклонения этих величин σ_{X_j} и σ_{Y_j} .

В наиболее общем случае функциональную зависимость строят методом конфлюентного анализа, т.е. параметры a_1, a_2, \dots, a_m находят из условия

$$\chi^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{j=1}^n (f(X, a_1, a_2, \dots, a_m) - Y_j + \alpha_j)^2 W_j = \min, \quad (\text{E.2})$$

где статистические веса W_j и сдвиги α_j даются формулами

$$W_j = \left(\sigma_{Y_j}^2 + \left(\frac{\partial f(X_{aj}, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial X_{aj}} \right)^2 \cdot \sigma_{X_j}^2 \right)^{-1}, \quad (\text{E.3})$$

$$\alpha_j = \sqrt{\frac{\partial^2 f(X_{aj}, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial X_{aj}^2} \cdot \sigma_{X_j}^2}. \quad (\text{E.4})$$

Выбранная функция $f(X, a_1, a_2, \dots, a_m)$ правильно описывает экспериментальные данные, если выполняется условие

$$\chi^2_{\min} \leq \chi^2_{0,95,(n-m)}, \quad (\text{E.5})$$

где χ^2_{\min} – вычисляется по формуле (E.2);

$\chi^2_{0,95,(n-m)}$ - 95 % квантиль χ^2 -распределения с $(n-m)$ степенями свободы.

Если условие (E.5) не выполняется, то выбранная функция неправильно описывает экспериментальные данные, и необходимо выбрать иную функцию.

Погрешности оценок параметров ε_{ai} и ширину доверительного интервала в точке X , выраженную в единицах величины выходного сигнала $I_y(X)$, для доверительной вероятности $P = 0,95$ вычисляют по формулам

$$\varepsilon_{ai} = T \sqrt{\chi^2_{\min} \cdot Z_{ii}^{-1}}, \quad (\text{E.6})$$

$$I_y(X) = T \sqrt{\chi^2_{\min} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m Z_{ii}^{-1} \cdot \frac{\partial f(X, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial a_i} \cdot \frac{\partial f(X, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial a_k}}. \quad (\text{E.7})$$

Здесь Z^{-1} - матрица, обратная матрице Z , элементы которой равны

$$Z_{ik} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial f(X, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial a_i} \cdot W_j \cdot \frac{\partial f(X, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial a_k}. \quad (\text{E.8})$$

Если достоверно, на основании результатов многих экспериментов и расчетов, известно, что функция выбранного вида правильно описывает экспериментальные данные, то в формулах (E.6), (E.7) коэффициент T принимается равным 95 % квантилю нормального распределения, т.е.

$$T = 1,96. \quad (\text{E.9})$$

В противном случае коэффициент T принимается равным 95 % квантилю распределения Стьюдента с $(n-m)$ степенями свободы, т.е.

$$T = t_{0,95,(n-m)}. \quad (\text{E.10})$$

Ширину доверительного интервала в точке X , выраженную в единицах величины входного сигнала $I_x(X)$, для доверительной вероятности $P = 0,95$ вычисляют по формуле

$$I_x(X) = \frac{I_y(X)}{\frac{\partial f(X, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial X}}. \quad (\text{E.11})$$

Приложение Ж (рекомендуемое)

Применения метода градуировки

Предварительными исследованиями установлено, что функция преобразования методики сравнения может быть представлена в виде квадратичной функции измеряемой величины X :

$$Y = a_1 + a_2 \cdot X + a_3 \cdot X^2. \quad (\text{Ж.1})$$

Для аттестации двух СО использовался комплект из пяти СО высшего класса; аттестованные значения СО A_j приведены в графе 1 таблицы Ж.1. Из значений погрешности, также указанных в графе 1, выделены общая для всех СО комплекта относительная составляющая погрешности аттестованных значений, равная $\delta_{\text{общ}} = 0,02$ (2 %), и абсолютные индивидуальные составляющие погрешности аттестованных значений, равные $\delta_j = 0,10$. Проведено по $n = 20$ измерений аналитического сигнала для СО высшего класса и аттестуемых СО. Вычислены средние значения Y_j и СКО средних значений σ_{Y_j} аналитического сигнала, приведенные соответственно в графах 2 и 3 таблицы Ж.1. Для аттестуемых СО средние значения аналитического сигнала $Y_{\text{ср}}$ и их СКО $\sigma_{Y_{\text{ср}}}$ приведены в таблице Ж.2, графы 1 и 2 соответственно.

Т а б л и ц а Ж.1 – Аттестованные значения и результаты измерений СО высшего класса

Аттестованные значения СО высшего класса A_j	Средние значения аналитического сигнала Y_j	СКО средних значений аналитического сигнала σ_{Y_j}
$10,52 \pm 0,23$	12,646	0,069
$12,23 \pm 0,26$	13,977	0,069
$14,31 \pm 0,30$	15,066	0,075
$16,86 \pm 0,35$	16,047	0,093
$18,19 \pm 0,40$	16,255	0,084

Полученные результаты обработаны в соответствии с приложением Е, при этом:

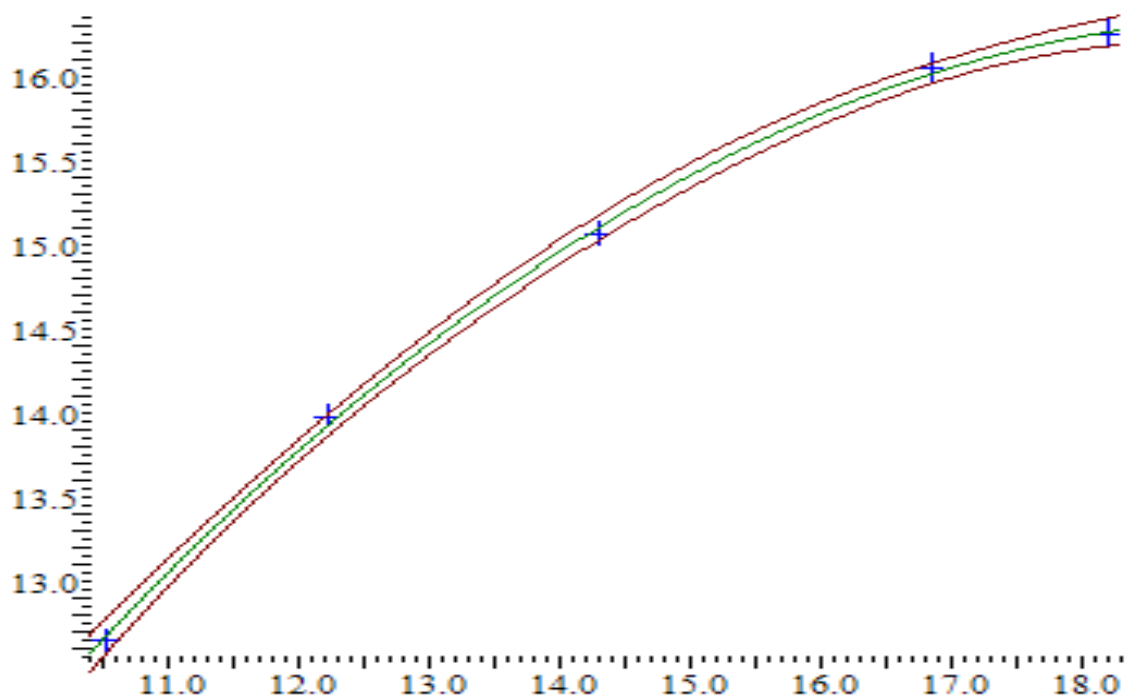
- $\chi^2_{\text{min}} = 0,301$, т.е. критерий (Е.5) приложения Е выполнен;
- значения параметров функциональной зависимости составили

$$a_1 = -0,9050 \pm 1,5977$$

$$a_2 = 1,7653 \pm 0,2259$$

$$a_3 = -0,0452 \pm 0,0077.$$

Полученная градуировочная зависимость представлена на рисунке Ж.1.



Крестики – результаты измерений СО высшего класса, центральная линия – градуировочная зависимость, линии по сторонам от центральной – доверительный интервал

Рисунок Ж.1 – Результаты построения градуировочной зависимости

В таблице Ж.2 приведены результаты измерений аттестуемых СО.

Путем решения уравнения (7.10) найдены аттестованные значения A_{CO} аттестуемых СО (графа 5 таблицы Ж.2).

Вычислены значения ширин доверительного интервала $I_y(A)$ (графа 3 таблицы Ж.2) и $I_x(A)$ (графа 4 таблицы Ж.2) для обоих аттестуемых СО. При этом $I_x(A)$ оказались равными 0,109 и 0,389 соответственно.

По формуле (7.11) вычислены значения погрешности аттестационного анализа Δ_a (графа 6 таблицы Ж.2).

Т а б л и ц а Ж.2 – Результаты измерений и их обработки для аттестуемых СО

Y_{cp}	$\sigma_{Y_{cp}}$	$I_y(A)$	$I_x(A)$	A_{CO}	Δ_a
1	2	3	4	5	6
14,304	0,086	0,066	0,109	12,820	0,41
16,183	0,097	0,066	0,389	17,650	1,31

Из полученных результатов видно, что погрешность аттестационного анализа для первого аттестуемого СО (0,4) ненамного превышает погрешность СО высшего класса. Для второго аттестуемого СО она значительно, в несколько раз выше (1,3). Это обусловлено тем, что аттестованное значение второго СО находится вблизи границы диапазона, где доверительный интервал градуировочной зависимости значительно уширяется. Для уменьшения погрешности аттестационного анализа следует стремиться к тому, чтобы аттестованное значение аттестуемого СО находилось вблизи середины интервала аттестованных значений СО высшего класса.

Схема построения функциональной зависимости по приложению Е (критерий (Е.5)) может быть также использована для проверки правильности выбора вида функции (7.1). Так, например, обработка тех же данных по модели линейной градуировочной зависимости дает значение $\chi^2_{min} = 15,165$, что не соответствует критерию (Е.5), и, следовательно, линейная модель непригодна. Обработка тех же данных по модели кубической градуировочной зависимости дает значение $\chi^2_{min} = 0,572$, что хотя и соответствует критерию (Е.5), но больше, чем значение $\chi^2_{min} = 0,301$, полученное для использованной квадратичной модели. Поэтому квадратичная модель является более приемлемой.

Приложение И (рекомендуемое)

Аттестация СО массы урана-235 в диоксиде урана

И.1 Исходные данные

Стандартные образцы массы урана-235 в диоксиде урана предназначены для МВИ измерения массы урана-235 в контейнерах, содержащих диоксид урана 90 % обогащения, с помощью активного счетчика нейтронных совпадений. Значение аттестованной характеристики – в диапазоне от 700 до 1000 г урана-235. Относительная погрешность МВИ для массы ~ 1 кг – 2,8 %, следовательно, требуемая относительная погрешность аттестуемой характеристики δ_a – не более 0,9 %, что на уровне килограмма соответствует 9 г.

Аттестованное значение является результатом расчета по формуле

$$m_{235} = M \cdot C_U \cdot C_{235} , \quad (\text{И.1})$$

где M – масса диоксида урана;

C_U – массовая доля урана в этом диоксиде урана;

C_{235} – условная массовая доля изотопа урана-235.

В качестве рабочего тела СО отобрана партия диоксида урана ~ 90 % обогащения.

И.2 Установление аттестованного значения

И.2.1 Массовая доля урана в диоксиде урана C_U определялась по гравиметрической МВИ. При этом использовался разностный метод, описанный в разделе 4 настоящих рекомендаций. В качестве образца сравнения использовался образец первого класса (ОСО) закиси-оксида урана со следующими характеристиками: $A_{осо} = (84,784 \pm 0,016) \%$, где $A_{осо}$ – массовая доля урана. Для анализа было отобрано 20 проб материала рабочего тела аттестуемого СО и 20 проб ОСО.

В таблице И.1 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов по формулам (4.2) – (4.4). Незначимость пропорциональной составляющей систематической погрешности была установлена ранее при аттестации МВИ по алгоритму, изложенному в приложении А.

Т а б л и ц а И.1 – Результаты измерений и расчетов

Результаты измерений м.д. урана, % в аттестуемом СО (А)		Результаты расчетов	
85,938	85,935	Выборка Объем: 20 Среднее: 85,992 СКО: 0,127 СКО (отн): 0,0015	
85,992	86,104		
86,090	85,949		
85,747	86,168		
86,080	86,209		
85,898	86,136		
85,780	86,023		
85,890	86,163		
85,910	85,915		
85,981	85,929		

Продолжение таблицы И.1

Результаты измерений м.д. урана, % в аттестованном ОСО (A_a)		Результаты расчетов
84,654	84,745	Выборка Объем: 20 Среднее: 84,756 СКО: 0,094 СКО (отн): 0,0011
84,910	84,773	
84,955	84,731	
84,759	84,869	
84,673	84,717	
84,613	84,621	
84,684	84,772	
84,670	84,774	
84,742	84,850	
84,745	84,858	
Обработка разностей R , %		
1,284	1,190	Выборка Объем: 20 Среднее: 1,236 СКО: 0,144 СКО (отн): 0,116
1,082	1,331	
1,135	1,218	
0,988	1,299	
1,407	1,493	
1,285	1,516	
1,097	1,251	
1,220	1,389	
1,168	1,065	
1,236	1,072	
σ , %		
$A_{CO} \pm \Delta(A_{CO})$, %		$86,020 \pm 0,069$

Проверка гипотезы о нормальности распределения результатов измерений была проведена по критерию ГОСТ 8.207.

$$\text{Результаты вычислений: } A_{CO} = 86,020 \%; \quad \sigma = S(C_U) = 0,144; \quad \theta_1 = \Delta_{oco} = 0,016;$$

$$\Delta(A_{CO}) = 0,069; \quad \delta_{Aco} = 0,0008,$$

где $A_{CO} = C_U$ - массовая доля урана во вновь аттестуемом СО;

σ – среднее квадратическое отклонение результата измерения A_{CO} ;

$\theta_1 = \Delta_{oco}$ - неисключенная систематическая погрешность результата измерения A_{CO} , равная погрешности аттестованной характеристики использованного ОСО;

$\Delta(A_{CO})$ - погрешность измерения массовой доли урана во вновь аттестуемом СО, т.е. погрешность характеристики A_{CO} ;

δ_{Aco} - относительная погрешность измерения массовой доли урана во вновь аттестуемом СО.

И.2.2 Определение условной массовой доли изотопа уран-235 в уране проводилось по масс-спектрометрической МВИ. При этом использовался разностный метод, описанный в разделе 4 настоящего стандарта. В качестве образца сравнения использовался образец ОСО 95 209-2000

(организация-разработчик – ФГУП УЭХК) первого класса закиси-оксида урана со следующими характеристиками: $B_{oco} = (89,979 \pm 0,008)$ у.м.д. урана-235, %, где B_{oco} - условная массовая доля урана-235. В таблице И.2 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов по формулам (4.2) – (4.6) раздела 4. На анализ было отобрано 20 проб материала рабочего тела аттестуемого СО и 20 проб ОСО.

В данном случае, ввиду близости значений характеристик в аттестованном ОСО и аттестуемом СО, проверку незначимости пропорциональной составляющей систематической погрешности МВИ можно не проводить.

Таблица И.2

Результаты измерений обогащения U по U-235, у.м.д.,% в аттестуемом СО (B)		Результаты расчетов	
90,150	90,109	Выборка Объем: 20 Среднее: 90,2023 СКО: 0,0874 СКО (отн): 0,0010	
90,281	90,026		
90,217	90,146		
90,113	90,085		
90,240	90,269		
90,344	90,185		
90,317	90,234		
90,204	90,149		
90,291	90,122		
90,265	90,299		
Результаты измерений обогащения U по U-235, у.м.д.,% в аттестованном ОСО (Aa)			
89,998	89,894	Выборка Объем: 20 Среднее: 89,989 СКО: 0,071 СКО (отн): 0,0008	
90,009	90,024		
89,887	90,049		
89,966	89,919		
90,090	90,085		
90,024	90,048		
90,061	89,990		
89,942	89,894		
90,061	89,990		
90,005	89,850		
Обработка разностей R, %			
0,152	0,215	Выборка Объем: 20 Среднее: 0,2129 СКО: 0,0973 СКО (отн): 0,4568	
0,273	0,001		
0,330	0,097		
0,147	0,165		
0,150	0,184		
0,319	0,137		
0,256	0,243		
0,262	0,255		
0,230	0,132		
0,261	0,450		

Результаты вычислений: $B_{CO} = 90,192 \%$; $\sigma = S(C_{235}) = 0,097$; $\theta_2 = \Delta_{OCO} = 0,008$;
 $\Delta_{B_{CO}} = 0,046$; $\delta_{B_{CO}} = 0,0005$,

где $B_{CO} = C_{235}$ - массовая доля урана во вновь аттестуемом СО;

σ – среднее квадратическое отклонение результата измерения B_{CO} ;

$\theta_2 = \Delta_{OCO}$ - неисключенная систематическая погрешность результата измерения B_{CO} , равная погрешности аттестованной характеристики использованного ОСО;

$\Delta_{B_{CO}}$ - погрешность измерения массовой доли урана во вновь аттестуемом СО, т.е. погрешность характеристики B_{CO} ;

$\delta_{B_{CO}}$ - относительная погрешность измерения массовой доли урана во вновь аттестуемом СО.

И.3 Определение массы материала СО

Определение массы материала СО проводили путем взвешивания на весах фирмы «Sartorius» с пределом взвешивания 2,5 кг и погрешностью взвешивания 30 мг.

На этих весах было произведено взвешивание 1001,50 г материала. Значение погрешности взвешивания навески массой 1001,50 г рассчитывалось по формуле

$$\theta_M = \sqrt{\Delta^2(M_1) + \Delta^2(M_2)} = \sqrt{2} \cdot \Delta_M,$$

где Δ_M – паспортная погрешность весов, равная 0,03 г;

M_1 - масса контейнера с материалом СО, равная 2001,60 г;

M_2 - масса пустого контейнера, равная 1000,10 г.

Таким образом, неисключенная погрешность, обусловленная погрешностью взвешивания, $\theta_M = 0,04$ г.

И.4 Расчет аттестованного значения и его погрешности

Расчет производился по формулам (8.1) – (8.8) раздела 8.

Аттестованное значение: $M_{235} = 0,86020 \cdot 0,90192 \cdot 1001,50 = 776,995$ г.

Для данной задачи формулы раздела 8 для расчета погрешности преобразуются к виду

$$\frac{\partial f}{\partial C_U} = M \cdot C_{235}; \quad \frac{\partial f}{\partial M} = C_U \cdot C_{235}; \quad \frac{\partial f}{\partial C_{235}} = M \cdot C_U;$$

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{(M \cdot C_{235})^2 \cdot S^2(C_U) + (C_U \cdot C_{235})^2 \cdot S^2(M) + (M \cdot C_U)^2 \cdot S^2(C_{235})}.$$

В данном случае СКО результата измерения массы (взвешивания) уже учтено в общей погрешности взвешивания θ_M , поэтому в формуле можно принять $S(M) = 0$. Тогда,

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{(1001,50 \cdot 0,90192)^2 \cdot (0,00144)^2 + (1001,50 \cdot 0,86020)^2 \cdot (0,00097)^2} = 1,6(z).$$

$$\theta(\tilde{A}) = 1,1 \cdot \sqrt{(M \cdot C_{235})^2 \cdot \theta_1^2 + (C_U \cdot C_{235}) \cdot \theta_M^2 + (M \cdot C_U)^2 \cdot \theta_2^2},$$

$$\theta(\tilde{A}) = 1,1 \cdot \sqrt{\frac{(1001,5 \cdot 0,90192)^2 \cdot (0,00016)^2 + (0,90192 \cdot 0,86020)^2 \cdot (0,04)^2}{+ (1001,5 \cdot 0,86020)^2 \cdot (0,00008)^2}} = 0,2(z),$$

$$\varepsilon_{M_{235}} = \frac{2S(A)}{\sqrt{19}} = 0,71 (z).$$

Таким образом, погрешность аттестованного значения $\Delta_{235} = 0,71$ г. Полученное значение удовлетворяет условиям технического задания на разработку стандартного образца:

$$\frac{\Delta_{235}}{M_{235}} = \frac{0,71}{776,995} = 0,0009 (0,09 \%).$$

Библиография

[1] МИ 2083-90 ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей