

**Государственная система обеспечения единства  
измерений**

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА  
МОНОЛИТНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**Способы оценивания однородности**

Издание официальное

## Предисловие

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

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 22 от 30 мая 2002 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 13 августа 2002 г. № 299-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 8.531—2002 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 марта 2003 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 8.531—85 и МИ 1709—87

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2003 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2002

© ИПК Издательство стандартов, 2003

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

ПРИЛОЖЕНИЕ В  
(справочное)

**Форма представления результатов измерений при оценивании однородности монолитных материалов  
для спектрального анализа**

Таблица В.1

Номер СО <i>i</i>	Номер аналитической поверхности <i>j</i>	Номер измерения <i>l</i>		$T_{ij}$	$T_{ij}^2/2$	$T_i$	$T_i^2/4$	$SS_i$
		1	2					
1	1	$X_{111}$	$X_{112}$	$T_{11}$	$T_{11}^2/2$	$T_1$	$T_1^2/4$	$SS_1$
	2	$X_{121}$	$X_{122}$	$T_{12}$	$T_{12}^2/2$			
2	1	$X_{211}$	$X_{212}$	$T_{21}$	$T_{21}^2/2$	$T_2$	$T_2^2/4$	$SS_2$
	2	$X_{221}$	$X_{222}$	$T_{22}$	$T_{22}^2/2$			
...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>i</i>	1	$X_{i11}$	$X_{i22}$	$T_{i1}$	$T_{i1}^2/2$	$T_i$	$T_i^2/4$	$SS_i$
	2	$X_{i21}$	$X_{i22}$	$T_{i2}$	$T_{i2}^2/2$			
...	...	...	...	...	...	...	...	...
<i>K</i>	1	$X_{k11}$	$X_{k12}$	$T_{k1}$	$T_{k1}^2/2$	$T_k$	$T_k^2/4$	$SS_k$
	2	$X_{k21}$	$X_{k22}$	$T_{k2}$	$T_{k2}^2/2$			
Суммы	—	—	—	V	VI	VII	VIII	IX

ПРИЛОЖЕНИЕ Г  
(справочное)

**Пример оценивания однородности монолитного материала для спектрального анализа**

Материал СО — бронза. Аттестуемый компонент — олово.

Однородность СО исследована методом эмиссионного спектрального анализа по ГОСТ 9716.2.

Результаты измерений  $X_{jn}$  записывают в таблицу.

Таблица Г.1

Номер СО $j$	Номер поверхности $f$	Номер измерения $n$		$T_v$	$T_v^2/2$	$T_f$	$T_f^2/4$	$SS_j$
		1	2					
1	1	4,06	4,06	8,12	32,9672	16,43	67,4862	67,5013
	2	4,21	4,10	8,31	34,2805			
2	1	4,29	4,04	8,33	34,6944	16,84	70,8964	70,9398
	2	4,21	4,30	8,51	36,2100			
3	1	4,22	4,26	8,48	35,9552	17,56	77,0884	77,2184
	2	4,40	4,68	9,08	41,2232			
4	1	4,19	4,29	8,48	35,9552	17,15	73,5306	73,6287
	2	4,13	4,54	8,67	37,5844			
5	1	3,99	4,07	8,06	32,4818	16,95	71,8256	72,0023
	2	4,42	4,47	8,89	39,5160			
6	1	4,12	4,35	8,47	35,8704	17,79	79,1210	79,3619
	2	4,79	4,53	9,32	43,4312			
7	1	4,25	4,28	8,53	36,3804	17,71	78,4110	78,5171
	2	4,59	4,59	9,18	42,1362			
8	1	4,56	4,52	9,08	41,2232	18,47	85,2852	85,3105
	2	4,68	4,71	9,39	44,0860			
9	1	4,38	4,30	8,68	37,6712	17,37	75,4292	75,4469
	2	4,43	4,26	8,69	37,7580			
10	1	4,40	4,29	8,69	37,7580	17,70	78,3225	78,3582
	2	4,55	4,46	9,01	40,5900			
11	1	4,25	4,51	8,76	38,3688	17,82	79,3881	79,4452
	2	4,51	4,55	9,06	41,0418			
12	1	4,35	4,30	8,65	37,4112	18,14	82,2649	82,4450
	2	4,71	4,78	9,49	45,0300			
13	1	4,41	4,39	8,80	38,7200	17,71	78,4110	78,4155
	2	4,48	4,43	8,91	39,6940			
14	1	4,08	4,15	8,23	33,8664	17,54	76,9129	77,2094
	2	4,69	4,62	9,31	42,3380			
15	1	4,13	4,40	8,53	36,3804	17,58	77,2641	77,3826
	2	4,44	4,61	9,05	40,9512			
16	1	4,80	4,67	9,47	44,8404	18,61	86,5830	86,6205
	2	4,54	4,60	9,14	41,7698			
17	1	4,23	4,36	8,59	36,8940	17,81	79,2990	79,4195
	2	4,53	4,69	9,22	42,5042			
18	1	4,55	4,64	9,19	42,2280	18,57	86,2112	86,2581
	2	4,82	4,56	9,38	43,9922			
19	1	4,20	4,45	8,65	37,4112	18,16	82,4464	82,6650
	2	4,72	4,79	9,51	45,2200			

Окончание таблицы Г.1

Номер СО <i>i</i>	Номер поверхно- сти <i>j</i>	Номер измерения <i>n</i>		$T_0$	$T_{0}^2/2$	$T_i$	$T_i^2/4$	$SS_i$
		1	2					
20	1	4,62	4,32	8,94	39,9618	18,10	81,9025	81,9614
	2	4,55	4,61	8,16	41,9528			
21	1	4,34	4,44	8,75	38,2812	17,98	80,8201	81,1461
	2	4,63	4,60	9,23	42,5964			
22	1	4,44	4,64	9,08	41,2232	18,33	83,9972	84,0357
	2	4,55	4,70	9,25	42,7812			
23	1	4,44	4,29	8,70	37,8450	18,12	82,0836	82,4861
	2	4,72	4,70	9,42	44,3682			
24	1	4,43	4,40	8,83	38,9844	17,96	80,6404	80,6658
	2	4,53	4,60	9,13	41,6784			
25	1	4,51	4,32	8,83	38,9844	18,03	81,2702	81,3227
	2	4,61	4,59	9,20	42,3200			
Суммы	—	—	—	V	VI	VII	VIII	IX

Суммируют последние столбцы таблицы и получают следующие суммы:

$$V = 444,43;$$

$$VI = 1978,4111;$$

$$VII = 444,43;$$

$$VIII = 1976,8912;$$

$$IX = 1979,7637.$$

Вычисляют по формулам (17) — (20) суммы квадратов:

$$SSBL = 1976,8912 - (444,43)^2/(4 \times 25) = 1,7110;$$

$$SSBB = 1978,4111 - 1976,8912 = 1,5199;$$

$$SSW = 1979,7637 - 1978,4111 = 1,3526;$$

$$SST = 1979,7637 - (444,43)^2/(4 \times 25) = 4,5835.$$

Проверяют по формуле (21) выполнение соотношения между суммами квадратов

$$1,7110 + 1,5199 + 1,3526 = 4,5835.$$

Вычисляют по формулам (22) — (24) средние квадраты:

$$MSBL = 1,7110/(25 - 1) = 0,07129;$$

$$MSBB = 1,5199/25 = 0,06080;$$

$$MSW = 1,3526/(2 \times 25) = 0,09167.$$

Для данного случая выполняется следующее соотношение между средними квадратами:

$$MSW > MSBB, MSBB < MSBL.$$

Следовательно, оценку характеристик однородности  $S_{\max}$  и  $S_{\min}$  проводят по формулам второй строки таблицы 2.

Вычисляют по формуле (27)

$$\overline{SS}_{\max} = (0,07129 - 0,06080)/4 = 0,002622$$

и по формуле (25)

$$S_m = (1/3)^{0,5} \times (0,09167)^{0,5} = 0,1009.$$

Характеристика макронеоднородности

$$S_{\max} = (0,002622)^{0,5} = 0,051,$$

а характеристика микрооднородности при  $m = 2$

$$S_{\min} = 0,1009/(2)^{0,5} = 0,071.$$

По этим характеристикам оценивают характеристику однородности по формуле (27)

$$S_{\text{и}} = (0,051^2 + 0,071^2)^{0,5} = 0,09.$$

---

УДК 389.14:006.354

МКС 17.020

T80

ОКСТУ 0008

Ключевые слова: стандартные образцы, однородность, монолитные материалы, дисперсные материалы

---

Редактор *Л.В. Афанасенко*  
Технический редактор *Н.С. Гришанова*  
Корректор *Р.А. Ментова*  
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Подписано в печать 25.08.2003. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,20. Тираж 104 экз.  
С 11722. Зак. 752.

---

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.  
<http://www.standards.ru> e-mail: [info@standards.ru](mailto:info@standards.ru)  
Набрано в Издательстве на ПЭВМ  
Филиал ИПК Издательство стандартов – тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.  
Пар № 080102

## Содержание

1	Область применения . . . . .	1
2	Нормативные ссылки . . . . .	1
3	Определения и сокращения . . . . .	1
4	Общие требования к методу и погрешности измерений . . . . .	2
5	Оценивание однородности дисперсных материалов . . . . .	2
6	Оценивание однородности монолитных материалов . . . . .	4
7	Учет погрешности, обусловленной неоднородностью . . . . .	6
Приложение А	Форма представления результатов измерений при оценивании однородности дисперсных материалов . . . . .	6
Приложение Б	Пример оценивания однородности дисперсного материала . . . . .	7
Приложение В	Форма представления результатов измерений при оценивании однородности монолитных материалов для спектрального анализа . . . . .	8
Приложение Г	Пример оценивания однородности монолитного материала для спектрального анализа . . . . .	9

---

Государственная система обеспечения единства измерений

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА МОНОЛИТНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Способы оценивания однородности

State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment

---

Дата введения 2003—03—01

## 1 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.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.010—90<sup>1)</sup> Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 9716.2—79 Сплавы медно-цинковые. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра

## 3 Определения и сокращения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями и сокращениями:

**стандартный образец состава вещества (материала) (СО); погрешность, обусловленная неоднородностью СО; наименьшая представительная проба СО:** По ГОСТ 8.315.

**спектральный анализ:** Метод определения состава вещества, основанный на исследовании спектров излучения, возникающих в результате взаимодействия вещества с различными источниками излучения.

**эмиссионный анализ:** Спектральный анализ, основанный на исследовании спектров излучения атомов пробы, переведенной в газообразное состояние внешним источником энергии (источником возбуждения).

**рентгенофлуоресцентный анализ:** Спектральный анализ, основанный на исследовании спектров флуоресцентного рентгеновского излучения пробы, возбужденного рентгеновским источником излучения.

**методика выполнения измерений (МВИ):** По ГОСТ 8.010.

**аналитическая поверхность:** Поверхность на экземпляре СО, подготовленная в соответствии с МВИ для получения спектра излучения.

**аналитический объем:** Объем материала СО, предусмотренный МВИ и используемый для получения спектра излучения.

**характеристика однородности СО:** Среднее квадратическое отклонение погрешности, обусловленное неоднородностью СО( $S_{\text{н}}$ ) для проб заданной массы (аналитического объема).

---

<sup>1)</sup> На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—96.

**макронеоднородность:** Составляющая погрешности, обусловленная неоднородностью СО для частей материала СО, сумма масс которых равна массе экземпляра СО. Характеристикой макронеоднородности является среднее квадратическое отклонение ( $S_{\text{мак}}$ ) погрешности, обусловленной неоднородностью для экземпляра СО.

**микронеоднородность:** Составляющая погрешности, обусловленная неоднородностью для частей материала СО, сумма масс которых равна массе аналитического объема. Характеристикой микронеоднородности является среднее квадратическое отклонение ( $S_{\text{мик}}$ ) погрешности, обусловленной неоднородностью СО для аналитического объема.

**аттестуемый компонент (элемент):** Компонент материала СО, содержание которого является аттестуемой характеристикой СО.

**компонент-индикатор:** Аттестуемый компонент с наибольшей неоднородностью, характеристику однородности которого используют для оценивания характеристики однородности другого аттестуемого компонента.

**группа результатов измерений:** Несколько результатов измерений объединенных по определенному признаку (например результаты измерений содержания аттестуемого компонента в одной пробе).

**среднее значение в группе результатов измерений:** Сумма всех результатов измерений данной группы, деленная на число результатов измерений в группе.

**сумма квадратов отклонений в группе результатов измерений:** Сумма квадратов отклонений всех результатов измерений в группе от среднего значения в данной группе результатов измерений.

**средний квадрат:** Сумма квадратов отклонений в нескольких группах результатов измерений, деленная на общее число результатов, уменьшенное на количество средних значений, входящих в данную сумму.

## 4 Общие требования к методу и погрешности измерений

4.1 Характеристику однородности СО состава дисперсного материала оценивают способом, основанным на многократных измерениях содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего материала СО, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа.

4.2 Характеристику однородности СО состава монолитного материала оценивают методом, основанным на многократных измерениях содержания аттестуемого компонента в нескольких экземплярах СО, отобранных случайным образом, с последующей обработкой результатов по схеме двухфакторного дисперсионного анализа.

4.3 Характеристики однородности оценивают, как правило, для всех аттестуемых компонентов. В обоснованных случаях допускается оценивать характеристики однородности по компонентам-индикаторам.

4.4 Для экспериментального исследования однородности используют МВИ с известной или оцененной перед проведением исследования характеристикой случайной погрешности в соответствии с ГОСТ 8.010. Систематическая составляющая погрешности должна оставаться постоянной или изменяться за время проведения измерений пренебрежимо мало по отношению к случайной погрешности измерений.

4.5 Среднее квадратическое отклонение  $S_{\text{МВИ}}$ , характеризующее случайную погрешность измерений при оценивании однородности СО, должно удовлетворять общему условию  $S_{\text{МВИ}} \leq \Delta_{\text{доп}}$  (где  $\Delta_{\text{доп}}$  — допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО).

## 5 Оценивание однородности дисперсных материалов

5.1 От всей массы материала СО для оценивания однородности случайным образом отбирают  $N$  проб массой  $M_0$  каждая. Отбор проб проводят после приготовления материала СО. Масса каждой пробы  $M_0$  должна быть достаточной для проведения в соответствии с применяемой МВИ фиксированного числа измерений  $J$ .

Для определения числа отбираемых проб рассчитывают отношение  $Q$

$$Q = \Delta_{\text{доп}} / S_{\text{МВИ}} \quad (1)$$

5.2 Число отбираемых проб  $N$  при фиксированном числе многократных измерений  $J$  находят по таблице 1 для значения  $Q$ , определенного в соответствии с 5.1.

Таблица 1 — Число отбираемых проб  $N$  для оценивания однородности

Интервал значений для $Q$	Число многократных измерений $J$						
	2	3	4	5	6	7	8
До 1,5	90	40	25	18	15	12	11
Св. 1,5 * 2,1	52	27	19	15	13	—	—
* 2,1 * 3,0	31	18	13	12	—	—	—
* 3,0 * 4,2	19	12	11	—	—	—	—
* 4,2	12	—	—	—	—	—	—

5.3 В каждой из  $N$  проб  $J$  раз измеряют содержание аттестуемого компонента. Измерения проводят либо в одной пробе массой  $M_0$  неразрушающим методом, либо в растворе, в который она переведена для обеспечения однородности.

Результаты измерений  $X_{nj}$  вносят в таблицу по форме, приведенной в приложении А. Индексом  $n$  нумеруют пробы ( $n = 1, 2, \dots, N$ ), индексом  $j$  — измерения в каждой пробе ( $j = 1, 2, \dots, J$ ).

5.4 Результаты измерений при оценивании характеристики однородности обрабатывают в следующем порядке.

Вычисляют средние арифметические значения всех  $N * J$  результатов

$$\bar{X} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J X_{nj} / (N * J) \quad (2)$$

и  $J$  результатов для каждой пробы

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J \quad (3)$$

Вычисляют суммы квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (X_{nj} - \bar{X}_n)^2 \quad (4)$$

и средних арифметических для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов

$$SS_n = J * \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{X})^2 \quad (5)$$

Вычисляют средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS_e} = SS_e / [N * (J - 1)] \quad (6)$$

и между пробами

$$\overline{SS_n} = SS_n / (N - 1) \quad (7)$$

Характеристику однородности оценивают по формуле

$$S_n = [(SS_n - \overline{SS_e}) * (M_0 / M) / J]^{0,5} \quad (8)$$

Если  $\overline{SS_n} < \overline{SS_e}$ , то полагают

$$S_n = (1/3) * [\overline{SS_e} * (M_0 / M)]^{0,5} \quad (9)$$

где  $M$  — наименьшая представительная проба СО.

### 5.5 Оценивание характеристики однородности по компонентам-индикаторам

В качестве компонентов-индикаторов выбирают компоненты, относительно которых из литературных данных или на основании предварительных исследований известно, что их распределение в материале СО имеет наибольшую неоднородность.

По выбранным  $I$  компонентам-индикаторам оценивают в соответствии с 5.1—5.4 характеристики однородности  $S_{ni}$  ( $i = 1, 2, \dots, I$ ). Каждую характеристику однородности для  $i$ -го компонента-индикатора оценивают для пробы массой  $M_{oi}$  и наименьшей представительной пробы  $M_i$ .

5.6 Для любого другого аттестуемого компонента, не входящего в число компонентов-индикаторов, характеристику однородности оценивают следующим образом.

Вычисляют относительные характеристики однородности компонентов-индикаторов

$$V_{ni} = S_{ni} / A_i, \quad (10)$$

где  $A_i$  — аттестационное значение СО  $i$ -го компонента-индикатора или среднее арифметическое результатов для  $i$ -го компонента по формуле (2).

Вычисляют среднюю характеристику однородности и среднюю массу проб для компонентов-индикаторов по формулам:

$$\bar{V}_n = \sum_{i=1}^I V_{ni} / I \quad (11)$$

и

$$\bar{M}_o = \sum_{i=1}^I M_{oi} / I \quad (12)$$

Характеристику однородности для аттестуемых компонентов, не входящих в число компонентов-индикаторов, оценивают по формуле

$$S_n = \bar{V}_n * A * (\bar{M}_o / M)^{0.5}, \quad (13)$$

где  $A$  — аттестованное значение СО;

$M$  — наименьшая представительная проба СО для данного компонента.

5.7 Пример оценивания однородности дисперсного материала приведен в приложении Б.

## 6 Оценивание однородности монолитных материалов

6.1 Оценку характеристик однородности проводят после отработки технологии получения материала СО, исключающей регулярные изменения содержаний аттестуемого элемента, порядка приготовления материала СО и разделения его на экземпляры.

6.2 Из общего количества экземпляров СО отбирают случайным образом  $K$  экземпляров СО ( $K \geq 25$ ).

6.3 Подготавливают на каждом отобранном экземпляре СО аналитические поверхности в соответствии с методикой спектрального анализа, используемой для оценивания однородности.

6.4 На каждой аналитической поверхности проводят два измерения со случайным выбором места возбуждения при оценивании однородности эмиссионным методом или два измерения без изменения положения СО — при оценивании однородности рентгенофлуоресцентным методом.

6.5 После проведения измерений разрезают каждый экземпляр СО по плоскости, параллельной аналитической поверхности. Положение плоскости разреза на каждом экземпляре СО определяют случайным образом на всей его длине (высоте). Подготавливают на срезах аналитические поверхности и проводят измерения в соответствии с 6.4.

6.6 Результаты измерений для каждого аттестуемого элемента записывают в таблицу, форма которой приведена в приложении В (таблица В.1). В таблице приняты следующие обозначения:

$i$  — номер экземпляра СО ( $i = 1, 2, \dots, K$ );

$j$  — номер аналитической поверхности ( $j = 1, 2$ );

$n$  — номер измерения ( $n = 1, 2$ );

$X_{ijn}$  — результат  $n$ -го измерения на  $j$ -й поверхности в  $i$ -м СО.

6.7 Вычисляют значения следующих величин и записывают их в соответствующие столбцы таблицы:

- сумму результатов для  $j$ -й аналитической поверхности в  $i$ -м СО

$$T_{ij} = X_{ij1} + X_{ij2} \text{ и } T_{ij}^2 / 2; \quad (14)$$

- сумму результатов для  $i$ -го экземпляра СО

$$T_i = T_{i1} + T_{i2} \text{ и } T^2/4; \quad (15)$$

- сумму квадратов результатов для  $i$ -го экземпляра СО

$$SS_i = \sum_{j=1}^2 \sum_{n=1}^2 X_{ijn}^2. \quad (16)$$

6.8 В свободной таблице результатов, приведенных в 6.7, вычисляют суммы по столбцам, обозначенные символами от V до IX.

На основе данных в таблице результатов вычисляют следующие суммы квадратов:

$$SSBL = VIII - V^2/(4 * K), \quad (17)$$

$$SSBB = VI - VIII, \quad (18)$$

$$SSW = IX - VI, \quad (19)$$

$$SST = IX - V^2/(4 * K). \quad (20)$$

Для контроля правильности вычислений проверяют соотношение между суммами квадратов. Если вычисления проведены правильно, то должно быть выполнено равенство

$$SSBL + SSBB + SSW = SST. \quad (21)$$

В том случае, если суммы квадратов удовлетворяют уравнению (21), вычисляют средние квадраты:

$$MSBL = SSBL/(K-1), \quad (22)$$

$$MSBB = SSBB/K, \quad (23)$$

$$MSW = SSW/(2 * K). \quad (24)$$

6.9 Вычисляют выборочное среднее квадратическое отклонение

$$S_m = (1/3) * (MSW)^{0.5}, \quad (25)$$

где  $S_m$  характеризует случайную погрешность рентгенофлуоресцентного метода анализа. При оценивании однородности эмиссионным методом  $S_m$  характеризует суммарную погрешность, определяемую как случайной погрешностью метода, так и различием содержания аттестуемого элемента в аналитических объемах.

6.10 Оценки характеристик погрешности  $S_{\text{мак}}$  и  $S_{\text{мин}}$  проводят в зависимости от соотношений между средними квадратами  $MSW$ ,  $MSBB$  и  $MSBL$  по формулам, приведенным в таблице 2. В таблице 2 приняты следующие обозначения:

$$\overline{SS}_n = (MSBB - MSW)/2; \quad (26)$$

$$\overline{SS}_{\text{мак}} = (MSBL - MSBB)/4; \quad (27)$$

$m$  — количество измерений для воспроизведения аттестованного значения СО эмиссионным методом.

Таблица 2 — Оценка характеристик  $S_{\text{мак}}$  и  $S_{\text{мин}}$  при различных соотношениях между средними квадратами  $MSW$ ,  $MSBB$ ,  $MSBL$

Соотношения между средними квадратами	Метод оценивания однородности			
	Рентгенофлуоресцентный		Эмиссионный	
	$S_{\text{мак}}$	$S_{\text{мин}}$	$S_{\text{мак}}$	$S_{\text{мин}}$
$MSW > MSBB > MSBL$	0	$S_m$	0	$S_m/(m)^{0.5}$
$MSW > MSBB, MSBB < MSBL$	$(\overline{SS}_{\text{мак}})^{0.5}$	$S_m$	$(\overline{SS}_{\text{мак}})^{0.5}$	$S_m/(m)^{0.5}$
$MSW < MSBB, MSBB > MSBL$	0	$(\overline{SS}_n)^{0.5}$	0	$(\overline{SS}_n + S_m^2/m)^{0.5}$

6.11 Оценку характеристики однородности  $S_H$  получают по формуле

$$S_H = (S_{\max}^2 + S_{\min}^2)^{0,5}. \quad (28)$$

6.12 Пример расчета характеристики однородности СО состава монолитного материала для спектрального анализа приведен в приложении Г.

### 7 Учет погрешности, обусловленной неоднородностью

Характеристику погрешности, обусловленной неоднородностью, учитывают при оценивании погрешности аттестованного значения  $CO(D_{ат})$  по формуле

$$D_{ат} = (D_M^2 + 4 * S_H^2)^{0,5}, \quad (29)$$

где  $D_M$  — погрешность метода, используемого для установления аттестованного значения СО.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное)

### Форма представления результатов измерений при оценивании однородности дисперсных материалов

Таблица А.1

Номер пробы	Номер результата			
	1	2	3	4
1	$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1j}$
2	$X_{21}$	$X_{22}$	...	$X_{2j}$
...	...	...	...	...
$N$	$X_{N1}$	$X_{N2}$	...	$X_{Nj}$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б  
(справочное)

**Пример оценивания однородности дисперсного материала**

Материал СО — черноземная почва. Аттестуемый компонент — оксид калия. Среднее квадратическое отклонение случайной погрешности  $S_{\text{МВИ}}$  равно 0,11 %, допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО — 0,25 %.

Вычисляют отношение  $Q$  для расчета числа отбираемых проб:

$$Q = 0,25/0,11 = 2,3.$$

Количество многократных измерений  $J = 3$ . По этим данным в соответствии с таблицей 1 находят число отбираемых проб  $N = 18$ . Масса отбираемой пробы для исследования однородности  $M_0 = 1$  г.

Результаты измерений  $X_{ij}$  записывают в таблицу (таблица Б.1).

Таблица Б.1

Номер пробы $n$	Номер результата $j$			$\bar{X}_n$
	1	2	3	
1	2,18	2,20	2,23	2,20
2	2,27	2,20	2,12	2,20
3	2,19	2,26	2,05	2,17
4	2,34	2,28	2,21	2,28
5	2,26	2,36	2,34	2,32
6	2,30	2,33	2,28	2,30
7	2,07	2,17	2,08	2,11
8	2,21	2,26	2,29	2,25
9	2,42	2,19	2,27	2,29
10	2,22	2,21	2,24	2,22
11	2,11	2,14	2,17	2,14
12	2,29	2,36	2,18	2,28
13	2,11	2,25	2,02	2,13
14	2,13	2,28	2,14	2,18
15	2,28	2,11	2,21	2,20
16	2,23	2,12	2,18	2,18
17	2,04	2,20	2,08	2,11
18	2,25	2,24	2,13	2,21

По результатам, приведенным в таблице Б.1, вычисляют по формуле (3) средние результаты по пробам  $\bar{X}_n$  и записывают их в последнюю графу таблицы. Вычисляют по формуле (4) сумму квадратов

$$SS_p = 0,1904.$$

Вычисляют по формуле (3) среднее арифметическое всех результатов  $\bar{X}$ , которое составило 2,21, и сумму квадратов

$$SS_u = 0,2193.$$

Вычисляют средние квадраты отклонений результатов внутри проб

$$\overline{SS}_p = 0,1904/[18 * (3 - 1)] = 0,005289$$

и средние квадраты отклонений результатов между пробами

$$\overline{SS}_u = 0,2193/(18 - 1) = 0,0129.$$

Наименьшая представительная проба  $M$  для данного аттестуемого компонента равна 0,5 г. Вычисляют оценку характеристики однородности по формуле (8)

$$S_u = [(0,0129 - 0,005289) * (1/0,5)/3]^{0,5} = 0,07 \text{ \%}.$$