

ПРОЕКТ

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения
единства измерений

**АЛГОРИТМЫ ПОСТРОЕНИЯ
ГРАДУИРОВОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ И
ОЦЕНИВАНИЕ ИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ
(НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ)**

**Оценивание погрешности (неопределенности)
линейных градуировочных характеристик при
использовании метода наименьших квадратов**

ГОССТАНДАРТ РОССИИ

Москва

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РЕКОМЕНДАЦИИ РАЗРАБОТАНЫ

ФЕДЕРАЛЬНЫМ ГОСУДАРСТВЕННЫМ УНИТАРНЫМ ПРЕДПРИЯТИЕМ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА" (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

Исполнители: Бурмистрова Н.А., Тумилович А.А., Чуновкина А.Г.

РЕКОМЕНДАЦИИ РАЗРАБОТАНЫ В СООТВЕТСТВИИ С

– Планом национальной стандартизации на 2020 год.

РЕКОМЕНДАЦИИ УТВЕРЖДЕНЫ

РЕКОМЕНДАЦИИ ЗАРЕГИСТРИРОВАНЫ

Содержание

1 Область применения.....	4
2 Определения и обозначения	4
3 Построение линейных градуировочных характеристик средств измерений (ГХ СИ) методом наименьших квадратов (МНК).....	5
4 Оценивание характеристик погрешности (неопределенности) построения ГХ СИ	5
5 Вычисление доверительных границ погрешности (расширенной неопределенности) построения ГХ СИ	9
6 Планирование измерений при построении линейных ГХ СИ	9
7 Обоснование выбора градуировочной зависимости, проходящей через начало координат	10
8 Контроль стабильности ГХ СИ.....	10
ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое) Пример построения градуировочной характеристики	12
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное) Библиография.....	15

Р 50.2.028-2003

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

АЛГОРИТМЫ ПОСТРОЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ И ОЦЕНИВАНИЕ ИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ (НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ)

Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов

Дата введения 2004-01-01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на методы планирования измерительного эксперимента и оценивания характеристик погрешности (неопределенности) построения линейных градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов (ГХ СИ) методом наименьших квадратов (МНК). Рекомендации могут быть использованы при разработке и аттестации методик измерений состава веществ и материалов.

2 Определения и обозначения

2.1 В настоящих рекомендациях применены следующие термины с соответствующими определениями:

градуировочная характеристика средства измерения состава веществ и материалов: Функциональная зависимость между входной (x) и выходной (y) величинами, построенная на основе значений градуировочных смесей и результатов измерений соответствующих выходных величин в N точках диапазона измерений (x_i, y_{ij}) , где $i = 1, \dots, N, j = 1, \dots, n$ [1], [2];

оценка стандартной неопределенности по типу А: Оценка на основании результатов многократных измерений [1], [2];

оценка стандартной неопределенности по типу В: Оценка на основании априорной информации [1], [2].

2.2 В настоящих рекомендациях применены следующие обозначения:

$S(y)$ - среднее квадратическое отклонение (СКО) однократного измерения выходной величины;

$S(\bar{y})$ - СКО среднего значения выходной величины;

$u_A(\bar{y})$ - стандартная неопределенность среднего значения выходной величины, оцененная по типу А;

Р 50.2.028-2003

$u_B(\bar{y})$ - стандартная неопределенность среднего значения выходной величины, оцененная по типу В;

$u_B(x)$ - стандартная неопределенность градуировочной смеси, оцененная по типу В;

$S_B(x)$ - СКО неисклоченной систематической погрешности градуировочных смесей;

$S_\Sigma(x)$ - СКО погрешности построения ГХ СИ в точке x ;

$u_\Sigma(x)$ - суммарная стандартная неопределенность построения ГХ СИ в точке x ;

$U_p(x)$ - расширенная неопределенность построения ГХ СИ в точке x ;

$\text{cov}(x_i, x_j)$ - ковариация погрешностей i, j градуировочных смесей;

N - количество точек в диапазоне измерения;

n - количество измерений в точке x ;

ГХ - градуировочная характеристика;

СИ - средство измерения.

3 Построение линейных градуировочных характеристик средств измерений (ГХ СИ) методом наименьших квадратов (МНК)

3.1 Оценки параметров линейных градуировочных характеристик приведены ниже для случаев, когда линейная зависимость не проходит через начало координат $y = a + bx$ и когда линейная зависимость проходит через начало координат $y = kx$.

3.2 Исходными данными для построения ГХ СИ являются результаты измерений (x_i, y_{ij}) , где $i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, n$.

3.3 При построении зависимости вида $y = a + bx$ удобно представление ГХ СИ в виде:

$$y = a_0 + b(x - \bar{x}), \quad (1)$$

где

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad a_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{N}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i (x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}, \quad \bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ij},$$

$$a = a_0 - b\bar{x}.$$

3.4 При построении линейной ГХ, проходящей через начало координат

$$y = kx, \quad (2)$$

коэффициент наклона вычисляется по формуле:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i x_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2}. \quad (3)$$

4 Оценивание характеристик погрешности (неопределенности) построения ГХ СИ

4.1 Источниками погрешности (неопределенности) построения ГХ СИ являются:

- случайные погрешности измерения выходной величины y_{ij} ,
- систематические погрешности градуировочных смесей x_i .

Р 50.2.028-2003

4.2 Оценивание СКО (стандартной неопределенности) случайной погрешности измерения выходной величины.

4.2.1 При многократных равноточных измерениях (независимость СКО от точки диапазона) СКО (стандартную неопределенность) выходной величины y вычисляют на основании экспериментальных данных (оценивание по типу А) по формуле:

$$u_A(\bar{y}) = \sqrt{\frac{1}{N \cdot n \cdot (n-1)} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2} = S(\bar{y}) = \frac{S(y)}{\sqrt{n}}. \quad (4)$$

4.2.2 При однократных измерениях СКО (стандартная неопределенность) выходной величины y может быть рассчитана по типу В, используя паспортные данные средства измерения о сходимости показаний, по формуле:

$$u_B(y) = S_{\text{сход}}, \quad (5)$$

где $S_{\text{сход}}$ - СКО случайной погрешности средства измерения.

4.3 СКО систематической погрешности (стандартную неопределенность) градуировочных смесей обычно оценивают на основании информации о границах допустимых погрешностей градуировочных смесей (по типу В) по формулам:

$$u_B^2(x) = \frac{\theta^2(x)}{3} = S_\theta^2(x) \quad (6)$$

– если нормируют абсолютные погрешности $[\theta(x)]$ градуировочных смесей;

$$u_B^2(x) = x^2 \frac{\delta^2(x)}{3} = S_\delta^2(x) \quad (7)$$

– если нормируют относительные погрешности $[\delta(x)]$ градуировочных смесей.

4.4 Оценивание корреляции между погрешностями градуировочных смесей

4.4.1 Если градуировочные смеси готовились независимо, то в большинстве случаев можно считать их погрешности независимыми, в этом случае коэффициент корреляции равен нулю и ковариацию оценивают по формуле:

$$\text{cov}(x_i, x_j) = u_{ij}(x) = 0. \quad (8)$$

4.4.2 Если градуировочные смеси готовились разбавлением исходной смеси, то корреляция между погрешностями их приготовления обусловлена присутствием постоянной систематической погрешности исходной смеси, в этом случае ковариацию оценивают по формуле:

$$\text{cov}(x_i, x_j) = u_{ij}(x) = \frac{\theta_0}{3}, \quad (9)$$

где θ_0 – границы систематической погрешности исходной смеси.

Р 50.2.028-2003

4.5 Оценивание СКО погрешности (суммарной стандартной неопределенности) построения ГХ СИ вида $y = a_0 + b(x - \bar{x})$.

4.5.1 Если корреляция погрешностей градуировочных смесей отсутствует и характеристики абсолютных погрешностей градуировочных смесей остаются постоянными на всем диапазоне изменения входной величины, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$u_{\Sigma}(x) = \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \times \sqrt{u_A^2(\bar{y}) + b^2 u_B^2(x)} =$$

$$\sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \times \sqrt{S^2(\bar{y}) + b^2 \frac{\theta^2}{3}} = S_{\Sigma}(x), \quad (10)$$

где θ - границы абсолютных погрешностей градуировочных смесей.

Если корреляция погрешностей градуировочных смесей отсутствует, а характеристики погрешности градуировочных смесей зависят от точки диапазона, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$u_{\Sigma}(x) = \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) u_A^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)}{N^2} + \frac{(x - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)(x_i - \bar{x})^2}{\left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)^2}\right)}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) S^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^N \theta^2(x_i)}{3N^2} + \frac{(x - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N \theta^2(x_i)(x_i - \bar{x})^2}{3 \left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)^2}\right)}$$

$$= S_{\Sigma}(x), \quad (11)$$

где $\theta(x)$ - границы абсолютных погрешностей градуировочных смесей в точке x .

4.5.2 Если корреляция погрешностей градуировочных смесей присутствует и характеристики абсолютных погрешностей градуировочных смесей остаются постоянными на всем диапазоне изменения входной величины, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$u_{\Sigma}(X) = \sqrt{b^2 u_B^2 + \left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) u_A^2(\bar{y})}$$

$$= \sqrt{b^2 \frac{\theta^2}{3} u_B^2 + \left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) S^2(\bar{y})} = S_{\Sigma}(x). \quad (12)$$

Если присутствует корреляция погрешностей градуировочных смесей, а характеристики погрешностей градуировочных смесей зависят от точки диапазона, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

Р 50.2.028-2003

$$\begin{aligned}
 u_{\Sigma}(x) &= \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) u_A^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{(\sum_{i=1}^N u_B(x_i))^2}{N^2} + \frac{(x - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N u_B(x_i)(x_i - \bar{x})^2}{(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2)^2} + \frac{N-1}{N} \cdot \frac{\theta_0^2}{3}\right)} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) S^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{(\sum_{i=1}^N \theta^2(x_i))^2}{N^2} + \frac{(x - \bar{x})^2 (\sum_{i=1}^N \theta(x_i)(x_i - \bar{x})^2)^2}{3 (\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2)^2} + \frac{N-1}{N} \cdot \frac{\theta_0^2}{3}\right)} \\
 &= S_{\Sigma}(x).
 \end{aligned} \tag{13}$$

4.6 Оценивание СКО погрешности (суммарной стандартной неопределенности) построения ГХ СИ для ГХ вида $y = kx$.

4.6.1 Если корреляция погрешностей градуировочных смесей отсутствует и характеристики абсолютных погрешностей градуировочных смесей остаются постоянными на всем диапазоне изменения входной величины, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$u_{\Sigma}(x) = \sqrt{\frac{u_A^2(\bar{y}) + k^2 u_B^2(x)}{\sum_{i=1}^N x_i^2}} \cdot x = \sqrt{\frac{S^2(\bar{y}) + k^2 \frac{\theta^2}{3}}{\sum_{i=1}^N x_i^2}} \cdot x = S_{\Sigma}(x), \tag{14}$$

где θ - границы абсолютных погрешностей градуировочных смесей.

Если корреляция погрешностей градуировочных смесей отсутствует, а характеристики погрешности градуировочных смесей зависят от точки диапазона, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$\begin{aligned}
 u_{\Sigma}(x) &= \sqrt{\frac{u_A^2(\bar{y})}{\sum_{i=1}^N x_i^2} + k^2 \frac{\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i) \cdot x_i^2}{(\sum_{i=1}^N x_i^2)^2}} \cdot x = \\
 &= \sqrt{\frac{S^2(\bar{y})}{\sum_{i=1}^N x_i^2} + k^2 \frac{\sum_{i=1}^N \theta^2(x_i) \cdot x_i^2}{3 (\sum_{i=1}^N x_i^2)^2}} \cdot x = S_{\Sigma}(x),
 \end{aligned} \tag{15}$$

где $\theta(x)$ - границы абсолютных погрешностей градуировочных смесей в точке x .

4.6.2 Если корреляция погрешностей градуировочных смесей присутствует и характеристики абсолютных погрешностей градуировочных смесей остаются постоянными на всем диапазоне изменения входной величины, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$u_{\Sigma}(X) = \sqrt{k u_B^2 + \frac{u_A^2(\bar{y})}{\sum_{i=1}^N x_i^2}} \cdot x = \sqrt{k^2 \frac{\theta^2}{3} + \frac{S^2(\bar{y})}{\sum_{i=1}^N x_i^2}} \cdot x = S_{\Sigma}(x). \tag{16}$$

Р 50.2.028-2003

Если присутствует корреляция погрешностей градуировочных смесей, а характеристики погрешностей градуировочных смесей зависят от точки диапазона, то СКО погрешности (суммарную стандартную неопределенность) построения ГХ СИ вычисляют по формуле:

$$u_x(x) = \sqrt{\frac{u_A^2(\bar{y})}{\sum_{i=1}^N x_i^2} + k^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i) \cdot x_i^2}{(\sum_{i=1}^N x_i^2)^2} + \frac{\theta_0^2 \sum_{i,j=1, i \neq j}^N x_i \cdot x_j}{(\sum_{i=1}^N x_i^2)^2} \right)} \cdot x =$$
$$\sqrt{\frac{S^2(\bar{y})}{\sum_{i=1}^N x_i^2} + k^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^N \theta^2(x_i) \cdot x_i^2}{3(\sum_{i=1}^N x_i^2)^2} + \frac{\theta_0^2 \sum_{i,j=1, i \neq j}^N x_i \cdot x_j}{3(\sum_{i=1}^N x_i^2)^2} \right)} \cdot x = S_x(x). \quad (17)$$

5 Вычисление доверительных границ погрешности (расширенной неопределенности) построения ГХ СИ

При вычислении доверительных границ погрешности (расширенной неопределенности) построения ГХ СИ рекомендуется использовать следующие коэффициенты охвата k :

$k = 2$ - при доверительной вероятности $P = 0,95$;

$k = 3$ - при доверительной вероятности $P = 0,99$.

Доверительные границы (расширенную неопределенность) вычисляют по формуле:

$$U_P(X) = k \cdot u_x(X). \quad (18)$$

6 Планирование измерений при построении линейных ГХ СИ

6.1 Планирование измерений направлено на оптимизацию затрат при проведении измерений для достижения требуемой точности построения ГХ СИ и проводится на этапе разработки методик выполнения измерений. Планирование измерений заключается в выборе числа параллельных измерений в точке n , числа градуировочных точек N , а также установлении требований к точности градуировочных смесей, исходя из требуемой точности построения градуировочной характеристики. Ниже приводится одно из возможных простых решений задачи планирования измерений. После выбора числа параллельных измерений в точке n , числа градуировочных точек (N), а также точности градуировочных смесей оценивание характеристик погрешности (неопределенности) ГХ СИ следует проводить в соответствии с разделами 4-5¹.

6.2 Число измерений n в точке рационально выбирать из условия незначительного (не более 20 %) роста суммарной погрешности по сравнению с систематической составляющей по формуле:

¹В формулах п.6.2 -6.4 вместо параметра b используется параметр k при построении зависимости $y=kx$

Р 50.2.028-2003

$$n \geq \max_{x_i} \frac{7S^2(y)}{b^2 \cdot \theta^2(x)} = \max_{x_i} \frac{2u_A^2(y)}{b^2 \cdot u_B^2(x)}. \quad (19)$$

6.3 Если погрешности градуировочных смесей не коррелированы, то требуемая точность построения ГХ СИ может быть достигнута за счет увеличения числа градуировочных смесей и уменьшения их погрешностей в соответствии с формулой:

$$\frac{\max_{x_i} b^2 \cdot \theta^2(x_i)}{3N} = \frac{\max_{x_i} b^2 \cdot u_B^2(x_i)}{N} \leq u_{\Sigma, \text{доп}}^2, \quad (20)$$

где $u_{\Sigma, \text{доп}}$ - допустимая суммарная стандартная неопределенность построения ГХ СИ (СКО допустимой погрешности).

6.4 Если погрешности градуировочных смесей коррелированы, то при построении линейных ГХ СИ рекомендуется использовать две градуировочных смеси. При этом должны быть обеспечены следующие погрешности градуировочных смесей, исходя из требований к точности построения ГХ СИ:

$$\frac{\max_{x_i} b^2 \cdot \theta^2(x_i)}{3} = \max_{x_i} b^2 \cdot u_B^2(x_i) \leq u_{\Sigma, \text{доп}}^2. \quad (21)$$

7. Обоснование выбора градуировочной зависимости проходящей через начало координат

7.1 Если зависимость вида $y = kx$ не задана физико-химическими закономерностями или иными требованиями, то сначала определяют параметры зависимости общего вида $y = a + bx$, после чего анализируют значимость коэффициента a по сравнению с неопределенностью его определения. Если коэффициент a незначим, то принимают зависимость вида $y = kx$.

7.2 Коэффициент a считают незначимым, если выполняется следующее условие:

$$|a_0 - b\bar{x}| \leq 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right) u_A^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)}{N^2} + \bar{x}^2 \frac{\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)(x_i - \bar{x})^2}{\left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right)^2} + \frac{N-1}{N} \cdot \frac{\theta_0^2}{3} \right)}. \quad (22)$$

При отсутствии корреляции между градуировочными смесями $\theta_0 = 0$.

8 Контроль стабильности ГХ СИ

8.1 Обычно процедура контроля стабильности ГХ СИ состоит в сравнении измеренного значения выходного сигнала в градуировочных точках с его оценкой по ГХ СИ

Р 50.2.028-2003

(данный результат измерения не используется при построении ГХ СИ). Для линейной ГХ СИ число точек контроля должно быть не менее двух².

8.2 Если погрешности градуировочных смесей не коррелированы, то проверяют следующие условия в соответствии с формулами:

$$|y_i - \hat{y}_i| \leq 2\sqrt{u_A^2(\bar{y}) + b^2 u_B^2(x_i)} = 2\sqrt{S^2(\bar{y}) + b^2 \theta^2(x_i)/3} \quad - \text{при } N \geq 5; \quad (23)$$

$$|y_j - \hat{y}_j| \leq 2\sqrt{1,5 u_A^2(\bar{y}) + b^2 u_B^2(x_j)} = 2\sqrt{1,5 S^2(\bar{y}) + b^2 \theta^2(x_j)/3} \quad - \text{при } N \leq 4, \quad (24)$$

где y_i - измеренное значение выходного сигнала в точке x_i ,

$\hat{y}_i$ - оценка выходного сигнала по ГХ СИ в точке x_i .

8.3 Если погрешности градуировочных смесей коррелированы, то проверяют следующие условия в соответствии с формулами:

$$|y_i - \hat{y}_i| \leq 2u_A(\bar{y}) = 2S(\bar{y}) \quad - \text{при } N \geq 5; \quad (25)$$

$$|y_j - \hat{y}_j| \leq 2,5 u_A(\bar{y}) = 2,5S(\bar{y}) \quad - \text{при } N \leq 4. \quad (26)$$

² В формулах п. 8.2 -8.3 вместо параметра b используется параметр k при построении зависимости $y=kx$

Р 50.2.028-2003

ПРИЛОЖЕНИЕ А (рекомендуемое)

Пример построения градуировочной характеристики

А. 1 Исходные данные

Градуировочная характеристика хроматографа строится по стандартным образцам водных растворов этанола массовой концентрации x_i ($N = 7$). Границы относительной погрешности массовой концентрации этанола не превышают 0,5 %. Выполняют по 5 параллельных измерений в каждой точке ($n = 5$). Данные для построения градуировочной характеристики приведены в таблице А. 1.

Таблица А. 1

Обозначение параметра	Значения массовой концентрации (входная величина)						
x_i мг/мл	0,49	0,97	2,00	2,96	4,05	5,07	6,05
Результаты измерения							
y_{ij}	227451	439935	942200	1404433	1821194	2277460	2824679
	221585	454170	935664	1391932	1825116	2240900	2825947
	232387	444558	929875	1409124	1874371	2275484	2834183
	223216	453812	933705	1385680	1834334	2319111	2816202
	233628	457800	937104	1375168	1802673	2180685	2853467
Средние значения выходного сигнала в i -й точке							
$\bar{y}_i$	227653	450055	935710	1393267	1831538	2258728	2830896
СКО единичного измерения выходного сигнала в i -й точке							
S_i	5353,965	7477,712	4531,355	13811,61	26208,11	51687,29	14136,05

Р 50.2.028-2003

А.2 Вычисление коэффициентов градуировочной характеристики

Градуировочная характеристика представлена в виде:

$$y = a_0 + b(x - \bar{x}), \quad (\text{A.1})$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = 3,08. \quad (\text{A.2})$$

Оценки градуировочных коэффициентов вычисляют по формулам:

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i}{N} = 1,42 \times 10^6, \quad (\text{A.3})$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{y}_i (x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = 4,60 \times 10^5, \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_{ij}. \quad (\text{A.5})$$

А.3 Оценивание погрешности (неопределенности) построения градуировочной зависимости

Оценку СКО (стандартную неопределенность по типу А) выходного сигнала в предположении равноточности измерений получают по формуле:

$$u_A(\bar{y}) = \sqrt{\frac{1}{N \cdot n} \sum_{i=1}^N S_i^2} = S(\bar{y}) = \frac{S(y)}{\sqrt{n}} = 1,05 \times 10^4, \quad (\text{A.6})$$

где

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^n y_{ij}}{n}, \quad S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n-1}.$$

Оценку СКО систематической погрешности (стандартной неопределенности по типу В) градуировочной смеси, которое в данном случае зависит от значения градуировочной смеси, вычисляют по формуле:

$$u_B^2(x_i) = x_i^2 \frac{\delta^2(x_i)}{3} = S_\theta^2(x_i) = 0,25 \times 10^{-4} \frac{x_i^2}{3}, \quad (\text{A.7})$$

где $\delta(x) = 0,5 \%$ - границы относительной погрешности массовой концентрации этанола. Оценку СКО суммарной погрешности (суммарной стандартной неопределенности) построения градуировочной характеристики вычисляют по формуле:

Р 50.2.028-2003

$$u_{\Sigma}(x) = \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) u_A^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)}{N^2} + \frac{(x - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)(x_i - \bar{x})^2}{\left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)^2}\right)} \quad (\text{A.8})$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}\right) S^2(\bar{y}) + b^2 \left(\frac{\left(\sum_{i=1}^N \theta^2(x_i)\right)^2}{3N^2} + \frac{(x - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N \theta^2(x_i)(x_i - \bar{x})^2}{3\left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2\right)^2}\right)} =$$

$$= S_{\Sigma}(x) = (0,14 + 0,046(x - \bar{x})^2) \times 10^8,$$

где

$$\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = 26,06;$$

$$\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i) = 7,22 \times 10^{-4};$$

$$\sum_{i=1}^N u_B^2(x_i)(x_i - \bar{x})^2 = 3,75 \times 10^{-3}.$$

Доверительные границы погрешности (расширенную неопределенность) построении градуировочной характеристики вычисляют по формуле:

$$U_{0,95}(x) = 2 \cdot 10^4 \sqrt{0,17 + 0,0046(x - \bar{x})^2}. \quad (\text{A.9})$$

Р 50.2.028-2003

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное)

Библиография

[1] МИ 2175-91 Государственная система обеспечения единства измерений. Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения, оценивание погрешностей;

[2] ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения.

Ключевые слова: средство измерений состава веществ, линейная градуировочная характеристика, построение градуировочной характеристики, метод наименьших квадратов, погрешность, неопределенность, оценивание погрешности (неопределенности), среднее квадратическое отклонение.