

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОРМАТИВОВ КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В.Т. Фирсов, к.б.н., Г.А. Ступакова, к.б.н., С.А. Деньгина, Т.Б. Громова, В.Ф. Чиркова, В.М. Иванова, ВНИИА

Контрольные образцы кормов, сельскохозяйственной и пищевой продукции, аттестованные в процессе межлабораторного эксперимента в качестве отраслевых стандартных образцов, можно использовать для разработки норматива контроля правильности результатов измерений. Это позволит проводить более достоверную оценку качества исследуемой продукции растениеводства.

Ключевые слова: лаборатория, анализ, корма, сельскохозяйственная и пищевая продукция, стандартный образец, погрешность, правильность, уравнение регрессии.

Для получения достоверных результатов исследований важное значение имеет разработка научно обоснованного норматива контроля правильности результатов анализа в соответствии с фактической точностью, достигнутой в данное время. Номенклатура образцов, используемых при разработке норматива контроля, должна включать различные виды наиболее часто анализируемых объектов. Это позволит достоверно оценивать качество результатов измерений в достаточно широком диапазоне значений содержания определяемого компонента.

Для выполнения данной работы в 16 аккредитованных испытательных лабораториях агрохимической службы, имеющих достаточную точность результатов измерений, в течение двух последних лет были проведены аттестационные анализы контрольных растительных образцов. В таблице 1 представлены результаты анализа кормов, сельскохозяйственной и пищевой продукции на содержание меди по данным межла-

бораторных исследований в 2009-2010 гг. Номенклатура исследуемых образцов включала: крупу манную, солому пшеничную, зерно ржи, зерно люпина и корма кукурузные сухие. Содержание элемента в пересчете на сухое вещество было от 1,60 до 21,50 мг/кг. Полученные результаты исследований после предварительной их оценки (проверка сомнительных результатов анализа на принадлежность к данной выборке) использовали для расчета метрологических характеристик, в том числе аттестованного содержания компонента.

В качестве примера приведём математическую обработку результатов анализа образца манной крупы.

В процессе исследований были рассчитаны следующие показатели: среднее арифметическое значение $\bar{x}_1 = 1,72$; аттестованное содержание компонента $x_{1ат.} = 1,70$;

среднее абсолютное систематическое отклонение (с учетом знака) $\bar{d}_1 = 0,32 : 15 = 0,02$;

абсолютное среднеквадратическое отклонение Sd_1 разностей d_{1i} от средней разности \bar{d}_1 находили по формуле $Sd_1 = \sqrt{0,0542 : 15} = 0,060$. Значимость систематической погрешности анализа \bar{d}_1 оценивали по t - квантилю распределения Стьюдента. Для этого было рассчитано фактическое значение $\hat{t} = (0,02 \cdot \sqrt{16}) : 0,060 = 1,33$.

1. Данные для расчета норматива контроля правильности результатов измерений по итогам межлабораторного эксперимента определения содержания меди.

Количество лабораторий	Содержание меди в анализируемых образцах, мг/кг сухого вещества								
	Крупа манная					Солома пшеничная	Зерно ржи	Зерно люпина	Кукурузный корм
	Среднее значение \bar{x}_{1i}	Разница с аттестованным $d_{1i} = \bar{x}_{1i} - x_{1ат.}$	Разница со средней разностью $d_{1i} - \bar{d}_1$	Sd_1	$(d_{1i} - \bar{d}_1)^2$	\bar{x}_{2i}	\bar{x}_{3i}	\bar{x}_{4i}	\bar{x}_{5i}
1	1,64	- 0,06	- 0,08	0,0064	0,0036	1,97	3,92	10,88	20,60
2	1,71	0,01	- 0,01	0,0001	0,0001	2,12	4,00	10,24	19,26
3	1,68	- 0,02	0	0	0,0004	2,02	4,10	10,60	18,00
4	1,76	0,06	0,04	0,0016	0,0036	2,23	4,28	11,20	18,62
5	1,80	0,10	0,08	0,0064	0,0100	2,20	4,60	10,55	20,51
6	1,67	- 0,03	- 0,05	0,0025	0,0009	2,12	4,00	10,20	18,00
7	1,73	0,03	0,01	0,0001	0,0009	2,25	4,13	10,90	21,30
8	1,78	0,08	0,06	0,0036	0,0064	2,21	4,60	10,50	21,50
9	1,76	0,06	0,04	0,0016	0,0036	2,14	4,25	11,70	19,90
10	1,74	0,04	0,02	0,0004	0,0016	2,18	4,15	10,91	20,30
11	1,75	0,05	0,03	0,0009	0,0025	2,54	4,17	10,72	18,80
12	1,65	- 0,05	- 0,07	0,0049	0,0025	2,32	4,10	10,10	18,73
13	1,82	0,12	0,10	0,0100	0,0144	2,04	3,95	10,60	18,20
14	1,69	- 0,01	- 0,03	0,0009	0,0001	1,69	4,04	9,53	18,80
15	1,60	- 0,10	- 0,12	0,0144	0,0100	2,16	4,17	10,43	21,20
16	1,74	0,04	0,02	0,0004	0,0016	2,05	4,10	9,90	18,60
p=16	$\bar{x}_1 = 1,72$			$\Sigma = 0,0542$	$\Sigma = 0,0622$	$\bar{x}_2 = 2,14$	$\bar{x}_3 = 4,16$	$\bar{x}_4 = 10,56$	$\bar{x}_5 = 19,52$
		$\Sigma = +0,32$				$\Sigma = 0,69$	$\Sigma = 0,80$	$\Sigma = 1,62$	$\Sigma = 10,48$
		$\bar{d}_1 = 0,02$				$\bar{d}_2 = 0,04$	$\bar{d}_3 = 0,05$	$\bar{d}_4 = 0,10$	$\bar{d}_5 = 0,66$
					$S_1 = 0,062$	$S_2 = 0,18$	$S_3 = 0,20$	$S_4 = 0,51$	$S_5 = 1,36$
	$x_{1ат.} = 1,70$					$x_2 = 2,10$	$x_3 = 4,11$	$x_4 = 10,46$	$x_5 = 18,87$

Сравнивали величину \hat{t} с табличным значением квантиля распределения Стьюдента (для двухсторонней вероятности $P = 0,95$ и числа степеней

свободы $v = 15$, значение $t_{0,95}^{n-1} = 2,13$). Поскольку фактическое $\hat{t} < t_{0,95}^{n-1} = 1,33 < 2,13$, систематическая составляющая погрешности незначима. В этом случае для вычисления предельной суммарной погрешности анализа (Δ_{Σ}) было рассчитано среднеквадратическое отклонение (S_1) результата анализа образца: $S_1 = \sqrt{0,0622 \cdot 16} = 0,062$. Такие же расчеты были проведены и по остальным образцам.

Из приведенных результатов таблицы 1 видно, что между средним квадратическим отклонением и содержанием меди существует зависимость: чем больше содержание элемента, тем больше среднее квадратическое отклонение. Эта зависимость может быть выражена формулой: $y = a + vx$, где x – среднее содержание меди, y – среднее квадратическое отклонение. Для определения “а” и “в” составлена следующая система уравнений:

1. $\sum y = na + v\sum x$,
2. $\sum xy = a\sum x + v\sum x^2$.

Для решения системы уравнений следует использовать данные таблицы 2.

2. Данные для расчета норматива контроля правильности результатов измерений

Число образцов	y (S_i)	x	xy	x^2
1	0,062	1,72	0,1066	2,9584
2	0,18	2,14	0,3852	4,5796
3	0,20	4,16	0,8320	17,3056
4	0,51	10,56	5,3856	111,5136
5	1,36	19,52	26,5472	381,1030
Сумма (Σ)	2,312	38,10	33,2566	517,4602

Значения $\sum y$, $\sum x$, $\sum xy$, $\sum x^2$ подставляем в 1-е и 2-е уравнения

$$\begin{array}{l} 2,31 = 5a + 38,10v \\ 33,25 = 38,10a + 517,46v \end{array} \quad \left| : 5 \right.$$

Для сокращения “а” в уравнениях, 1-е уравнение делим на 5, а 2-е - на 38,10 (на коэффициенты при “а”). Получаем:

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОРМАТИВОВ КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

В.Т. Фирсов, к.б.н., Г.А. Ступакова, к.б.н., С.А. Деньгина, Т.Б. Громова, В.Ф. Чиркова, В.М. Иванова, ВНИИА

Контрольные образцы кормов, сельскохозяйственной и пищевой продукции, аттестованные в процессе межлабораторного эксперимента в качестве отраслевых стандартных образцов, можно использовать для разработки норматива контроля правильности результатов измерений. Это позволит проводить более достоверную оценку качества исследуемой продукции растениеводства.

Ключевые слова: лаборатория, анализ, корма, сельскохозяйственная и пищевая продукция, стандартный образец, погрешность, правильность, уравнение регрессии.

$$0,462 = a + 7,626v$$

$$0,872 = a + 13,58v$$

$$-0,41 = -5,96v$$

$$v = 0,41 : 5,96 = 0,069.$$

Подставляем значение “v” в одно из уравнений:

$$0,462 = a + 7,62 \cdot 0,069;$$

$$0,462 = a + 0,526; a = -0,064.$$

Подставляем полученные значения коэффициентов регрессии в исходное уравнение и в итоге получаем: $s = 0,069x - 0,064$.

В качестве норматива контроля правильности измерений принимают предельную суммарную погрешность результатов анализа для двухсторонней доверительной вероятности $P = 0,95$:

$$\Delta_{\Sigma} = 1,96 s = 1,96 (0,069x - 0,064); \Delta_{\Sigma} = 0,135_{\text{ХАТ.}} - 0,125.$$

После округления: $\Delta_{\Sigma} = 14 X_{\text{АТ.}} - 0,12$, где $X_{\text{АТ.}}$ - аттестованное содержание компонента.

Таким образом, проведенная математическая обработка полученных результатов межлабораторных исследований позволила разработать норматив контроля правильности результатов измерений и аттестовать контрольные образцы в качестве отраслевых стандартных образцов. Это дает возможность проводить внутрилабораторный контроль результатов анализа и получить более объективную оценку качества анализируемых объектов.

Литература

1. Самохвалов С.Г., Горшкова Г.И. Методические указания по проведению метрологических исследований агрохимического и зоотехнического анализов. – М.: ЦИНАО, 1986. – С. 12 – 13, С. 19-21.
2. Ведомости результатов анализов контрольных образцов кормов, сельскохозяйственной и пищевой продукции за 2009- 2010 гг. – М.: ВНИИА.
3. ГОСТ Р ИСО 5725 – 6 - 2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений, часть 6. Использование значений точности на практике. – Изд-во стандартов, М.: 2002.
4. РМГ 93 – 2009. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. Изд-во Стандартиформ, М.: 2011 г.