

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ

*В.Т. Фирсов, к.б.н., С.А. Деньгина, Т.Б. Громова, ВНИИА,  
Д.А. Чупахин, МГУТУ им. К.Г.Разумовского*

*Показана возможность применения стандартных образцов (СО) при аттестации выпускаемых средств измерений (приборов и испытательного оборудования), что дает возможность определить соответствие полученных точностных характеристик требованиям нормативных документов и установить пригодность использования средств измерений в соответствии с их назначением. Приведены нормативы контроля точности, позволяющие проводить оценку качества и безопасности анализируемой продукции на содержание токсичных элементов.*

*Ключевые слова: лаборатория, анализ, средства измерений, пламенный фотометр, стандартный образец, аттестация, поверка, нормативы контроля точности, систематическая, случайная и предельная погрешности.*

В системе метрологического обеспечения единства и требуемой точности измерений, выполняемых аналитическими лабораториями, важное значение в получении достоверных результатов анализа, имеет своевременное проведение первичной аттестации выпускаемых средств измерений с целью определения соответствия полученных точностных характеристик требованиям нормативных документов (НД) и установления пригодности средств измерений (СИ) к использованию.

В соответствии с требованиями ГОСТа Р 8. 568, приборы и испытательное оборудование (в том числе ввозимые из-за границы) при вводе в эксплуатацию подвергают первичной аттестации.

Для проведения аттестации средств измерений необходимо иметь:

- программу метрологической аттестации;
- техническое описание и инструкцию по эксплуатации СИ;
- методику анализа определяемого показателя с нормативами контроля точности;
- свидетельство на стандартные образцы состава кормов, сельскохозяйственной и пищевой продукции.

Для проведения аттестации формируют комиссию, в состав которой входят руководитель предприятия (организации), а также представители государственного научного метрологического центра и (или) органов государственной метрологической службы. Результаты проведенной работы оформляют протоколом, который подписывают председатель и члены комиссии. При положительных результатах аттестации СИ признается пригодным к использованию и на него выдают аттестат, удостоверяющий соответствие полученных метрологических характеристик требованиям НД. В случае ремонта, модернизации, длительного хранения и других причин, которые могут вызвать изменение метрологических характеристик средства измерения, проводят его повторную аттестацию.

Наряду с этим, важно отметить, что в процессе применения СИ (в том числе после его ремонта, модернизации или длительного хранения) проводят также его поверку с целью определения погрешности измерения и установления пригодности для дальнейшего применения. Определение технических характеристик различных типов приборов (спектрофотометр, анализатор пламенно-фотометрический, фотометр фотоэлектрический и др.) в процессе поверки и установления соответствия их требованиям НД проводят путем использования эталонных растворов с аттестованным содержанием анализируемого компонента. В зависимости от выполняемых задач, существуют различные виды поверки: первичная, периодическая, внеочередная, инспекционная, экспертная. При положительных результатах проведенной поверки СИ признается пригодным для применения и на него

выдается свидетельство о поверке по форме, утвержденной Госстандартом РФ. Отрицательные результаты поверки оформляются выдачей извещения о непригодности СИ для применения (РД 50- 660).

При выполнении работы, связанной с аттестацией пламенного фотометра (FLAPHO – 4), были использованы архивные данные содержания калия (табл. 1), полученные пламенно-фотометрическим методом при анализе СО состава зерна овса, клубней картофеля и травяной муки бобовых растений, охватывающие области низкой, средней и высокой концентрации компонента. Содержание калия определяли по стандартной методике (ГОСТ 30504). Все три стандартных образца анализировали одновременно в течение дня в четырех параллельных определениях ( $n = 4$ ), анализы повторяли во времени 4 раза ( $K = 4$  дням).

Общее число определений  $K = n \cdot N = 16$  по каждому образцу. Каждое определение включало всю последовательность операций, начиная с взятия навески.

Расчет метрологических характеристик производили в соответствии с требованиями ГОСТа 8. 207, при этом учитывали значение величины, полученной при отношении систематической погрешности к случайной. Если это отношение ( $\theta : S$ ) было меньше 0,8, то систематической погрешностью пренебрегали из-за ее незначительности и за величину предельной погрешности принимали  $\Delta\Sigma = UpS$ , где  $Up$  – коэффициент предельной погрешности результата анализа (для двухсторонней доверительной вероятности  $P = 0,95$ , значение  $Up = 1,96$ );  $S$  – полученное значение случайной составляющей погрешности результата анализа.

Если отношение систематической погрешности к случайной было больше 8, то случайной погрешностью пренебрегали и принимали  $\Delta\Sigma = 1,1 \theta$ , где 1,1 – значение коэффициента (при  $P = 0,95$ ), используемого для расчета систематической составляющей погрешности анализа ( $\theta$ ). Если отношение систематической погрешности к случайной находилось в пределах от 0,8 до 8, то учитывали обе погрешности, а суммарную предельную погрешность результата анализа находили по формуле:

$$\Delta\Sigma = Up \sqrt{1/3\theta^2 + S^2}. \quad \Delta\Sigma = 1,96 \sqrt{1/3\theta^2 + S^2}.$$

#### 1. Содержания калия в стандартных образцах (пламенно-фотометрическое определение), % на сухое вещество

Наименование СО	Аттестованное значение, $X_{\text{атт}}$	Параллельн. определения, n	Результаты определения по дням				Размах, R
			1-й	2-й	3-й	4-й	
Зерно овса	0,57	1	0,60	0,61	0,60	0,55	0,06
		2	0,60	0,63	0,65	0,60	0,05
		3	0,62	0,66	0,65	0,62	0,04
		4	0,58	0,64	0,61	0,57	0,07
			$\Sigma R = 0,22$				0,08
Клубни картофеля	1,58	1	1,50	1,48	1,56	1,56	0,08
		2	1,52	1,57	1,50	1,53	0,07
		3	1,54	1,57	1,46	1,44	0,13
		4	1,58	1,47	1,57	1,56	0,11
			$\Sigma R = 0,39$				0,12
Трав. мука бобовых раст-й	2,64	1	2,68	2,66	2,78	2,69	0,12
		2	2,59	2,71	2,66	2,66	0,12
		3	2,60	2,75	2,60	2,64	0,15
		4	2,58	2,64	2,65	2,58	0,07
			$\Sigma R = 0,46$				0,12

Расчет метрологических характеристик при анализе СО зерна овса.

Среднее арифметическое значение:

$$\bar{X} = \Sigma X / K = (0,60 + 0,60 + 0,62 + \dots + 0,57) = 9,79 : 16 = 0,61;$$

систематическая составляющая погрешности:

$$\theta = \bar{X} - X_{\text{атт}} = 0,61 - 0,57 = 0,04.$$

Для расчета случайной составляющей погрешности ( $S$ ), среднее значение размаха делили на коэффициент  $J = 2,11$ .

$$\bar{R} = \Sigma R / n = 0,22 : 4 = 0,055; S = \bar{R} / J = 0,055 : 2,11 = 0,026.$$

Для расчета предельной погрешности результата анализа ( $\Delta\Sigma$ ) находили отношение систематической погрешности к случайной  $\theta / S = 0,04 : 0,026 = 1,54$ .

Так как это отношение больше 0,8 и меньше 8, то расчет проводили по формуле, учитывающей значение систематической и случайной погрешностей:

$$\Delta\Sigma = Up \sqrt{1/3\theta^2 + S^2} = 1,96 \sqrt{(0,04)^2 / 3 + (0,026)^2} = 0,068.$$

Полученное значение предельной погрешности ( $\Delta\Sigma$ ) сравнивали с допустимым отклонением ( $\bar{D}$ ) среднего результата анализа стандартного образца от его аттестованного значения (ГОСТ 30504):

$$\bar{D} = 0,082 X_{\text{атт}} + 0,022 = 0,082 \cdot 0,57 + 0,022 = 0,069.$$

Поскольку  $0,068 < 0,069$ , анализ был выполнен с достаточной точностью.

Расчет метрологических характеристик при анализе СО травяной муки бобовых растений.

Среднее арифметическое значение:

$$\bar{X} = \Sigma X / K = (2,68 + 2,59 + 2,60 + \dots + 2,58) = 42,47 : 16 = 2,65;$$

систематическая составляющая погрешности:

$$\theta = \bar{X} - X_{\text{атт}} = 2,65 - 2,64 = 0,010.$$

Для расчета случайной составляющей погрешности ( $S$ ), среднее значение размаха делили на коэффициент  $J = 2,11$ .

$$\bar{R} = \Sigma R / n = 0,46 : 4 = 0,115; S = \bar{R} / J = 0,115 : 2,11 = 0,054.$$

Для расчета предельной погрешности результата анализа находили отношение систематической погрешности к случайной  $\theta / S = 0,010 : 0,054 = 0,185$ .

Так как это отношение меньше 0,8, то систематической погрешностью пренебрегали, и расчет предельной погрешности анализа проводили по формуле, учитывающей значение случайной погрешности:

$$\Delta\Sigma = UpS = 1,96 \cdot 0,054 = 0,106.$$

Сравнивали полученный результат с допустимым отклонением ( $\bar{D}$ ) среднего результата анализа стандартного образца от аттестованного значения:

$$\bar{D} = 0,082 X_{\text{атт}} + 0,022 = 0,082 \cdot 2,64 + 0,022 = 0,238.$$

Поскольку полученное значение предельной погрешности меньше допустимой величины ( $0,106 < 0,238$ ), анализ образца был проведен с достаточной точностью.

Расчет метрологических характеристик при определении СО состава клубней картофеля. Проводили аналогично расчету метрологических характеристик СО состава зерна овса, при этом были получены следующие результаты: среднее арифметическое значение 1,53; систематическая погрешность 0,05; случайная погрешность 0,046; отношение систематической погрешности к случайной 1,087; предельная погрешность результата анализа 0,105; допустимое отклонение ( $\bar{D}$ ) среднего результата анализа СО от его аттестованного значения, рассчитанное по формуле стандарта на калий (ГОСТ 30504), равно 0,151. Поскольку значение предельной погрешности меньше допустимой величины ( $0,105 < 0,151$ ), анализ калия был выполнен с достаточной точностью. Итоговые результаты исследований приведены в таблице 2.

#### 2. Значение рассчитанных метрологических характеристик при анализе СО

Наименование СО	Аттестованное значение, $X_{\text{атт}}$	Погрешность				Обоснованность применения СИ
		систематическая, $\theta$	случайная, $S$	предельная, $\Delta\Sigma$	допустимая, $\bar{D}$	
Зерно овса	0,57	0,04	0,026	0,068	0,069	Обоснованно
Клубни картофеля	1,58	0,05	0,046	0,105	0,151	То же
Травяная мука бобовых	2,64	0,01	0,054	0,106	0,238	>>

#### 3. Нормативы контроля для оценки качества результатов анализа

Химический элемент	Сходимость, г	Воспроизводимость, R	Правильность, $\bar{D}$
Мышьяк	$r = 0,25 \bar{X}$	$R = 0,50 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,35 \text{ Хатт.}$
Кадмий	$r = 0,32 \bar{X}$	$R = 0,51 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,36 \text{ Хатт.}$
Кобальт	$r = 0,30 \bar{X}$	$R = 0,47 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,33 \text{ Хатт.}$
Никель	$r = 0,30 \bar{X}$	$R = 0,55 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,39 \text{ Хатт.}$
Хром	$r = 0,28 \bar{X}$	$R = 0,47 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,33 \text{ Хатт.}$
Фтор	$r = 0,33 \bar{X}$	$R = 0,57 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,40 \text{ Хатт.}$
Ртуть	$r = 0,32 \bar{X}$	$R = 0,55 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,39 \text{ Хатт.}$
Селен*	$r = 0,21 \bar{X}$	$R = 0,40 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,32 \text{ Хатт.}$
Молибден	$r = 0,25 \bar{X}$	$R = 0,39 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,28 \text{ Хатт.}$
Свинец	$r = 0,30 \bar{X}$	$R = 0,52 \bar{X}$	$\bar{D} = 0,37 \text{ Хатт.}$

\*Нормативы контроля по селену разработаны Д.А. Чупахиным.

Примечание.  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений;  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов двух испытаний, выполненных в разных лабораториях;  $X_{\text{атт}}$  – аттестованное значение анализируемого компонента, взятое из паспорта.

Таким образом, проведенная математическая обработка результатов исследований стандартных образцов на пламенном фотометре показала возможность практического его использования для анализа рядовых образцов с различным содержанием калия. Для получения более достоверных результатов анализа, по данным межлабораторных исследований, были разработаны нормативы контроля точности, позволяющие проводить оценку качества и безопасности анализируемой продукции на содержание токсичных элементов (табл. 3).

#### *Литература*

1. ГОСТ Р 8.568 – 97. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения.
2. РД 50 – 660 – 88. Руководящий документ по метрологии. Документы на методики поверки средств измерений.
3. ГОСТ 8.207 – 77. Межгосударственный стандарт. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.
4. *Ведомости* результатов анализов контрольных образцов кормов, сельскохозяйственной и пищевой продукции. – ВНИИА, 2007.

## REFERENCE MATERIALS IN THE STANDARDIZATION OF INSTRUMENTS

*V.T. Firsov<sup>1</sup>, S.A. Den'gina<sup>1</sup>, T.B. Gromova<sup>1</sup>, D.A. Chupakhin<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Pryanishnikov Research Institute of Agricultural Chemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31a, Moscow, 127550 Russia <sup>2</sup>Razumovsky State University of Technologies and Management, ul. Zemlyanoi val 73, Moscow, 109004 Russia*

*It has been shown that reference materials can be used for the standardization of instruments and testing apparatus, which allows establishing the conformity of their accuracy parameters with the requirements of normative documents and their suitability. Norms for accuracy control are given, which allow assessing the quality and safety of products in terms of toxic elements.*

*Keywords: laboratory, analysis, instruments, flame photometer, reference material, standardization, calibration, accuracy control norms, systematic error, random error, error limit*