

УДК 541.49

Л.В. Трубачева, С.Ю. Лоханина, С.А. Макаева

ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ И ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ПОЧВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ИХ В ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Установлены показатели качества методик измерений почв при реализации их в одной исполнительной лаборатории по следующим компонентам: подвижным соединениям марганца и хлорид-ионам.

Ключевые слова: внутрилабораторный контроль качества результатов измерений, методики измерений (МИ), метрологические характеристики МИ, исполнительная лаборатория (ИЛ).

Внутрилабораторный контроль качества результатов измерения, проводимый ежедневно испытательными лабораториями, обеспечивает необходимую точность результатов анализа и экспериментально подтверждает техническую компетентность лаборатории [1]. Необходимым этапом обеспечения качества результатов измерений является контроль наличия в лаборатории условий для проведения анализа. Основные факторы внутрилабораторного контроля по РМГ 76 приведены на рис. 1.

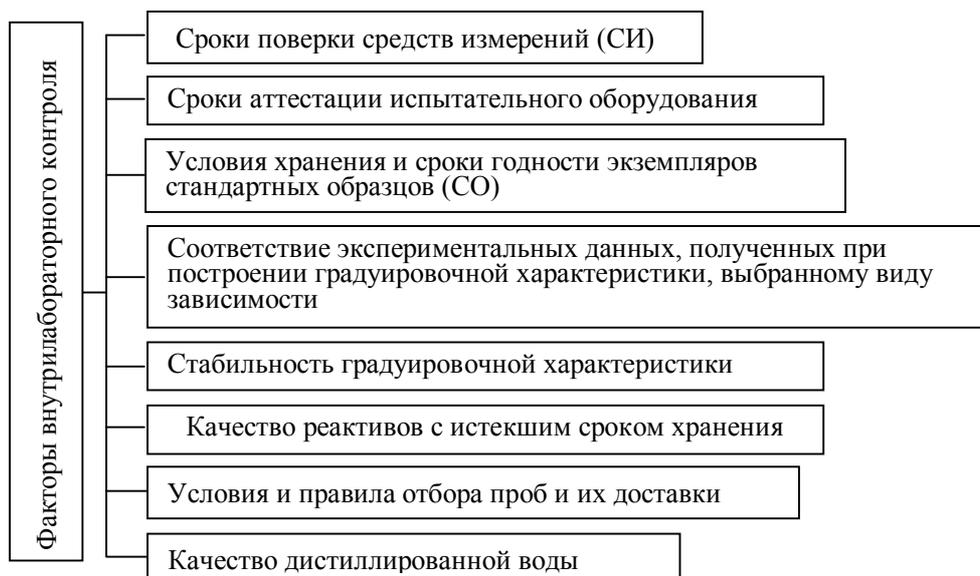


Рис. 1. Факторы внутрилабораторного контроля

Испытательные лаборатории (ИЛ) проводят внутренний контроль качества для установления метрологических характеристик МИ с установленными нормативными документами (НД) показателями качества, допущенных к применению в установленном порядке. При этом рассчитанные показатели качества результатов измерений должны соответствовать показателям качества используемых в лаборатории МИ.

Согласно РМГ 61 [2] методики измерений представляют собой совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов анализа с установленными характеристиками погрешности. В соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 [3] МИ, разработанные и принятые в ИЛ, могут использоваться, если оценена их пригодность и подтверждена правильность применения.

На этапе внедрения методики в работу ИЛ ставятся задачи, заключающиеся в проверке наличия необходимых условий, контроле всех операций и правил проведения измерений; проведение экспериментальной проверки возможности получения в ИЛ результатов с точностью, отвечающей требованиям НД на МИ. Выбор экспериментальной проверки зависит от способа установления значений показателя точности методики [4]. При проведении оценки метрологических характеристик МИ, важным является варьирование определяемых концентраций и условий выполнения измерений.

Реактивы и оборудование

Для приготовления растворов реагентов и проведения экспериментальных исследований использованы такие средства измерений, как весы лабораторные 2-го и 4-го классов точности (ГОСТ Р 53228). Стекломерная посуда (колбы, пипетки, бюретки, цилиндры) по ГОСТ 1770 и 29251, 29227. Все средства измерения поверены в установленном порядке.

Для приготовления рабочих растворов реагентов использовались реактивы квалификации не ниже «ч.д.а». Вода дистиллированная соответствовала требованиям ГОСТ 6709 [2].

Результаты и их обсуждение

Цель работы определена как оценивание пригодности ряда методик измерений, применяемых в экологических лабораториях при определении показателей качества почв. Установление метрологических характеристик выбранных МИ осуществлялось в ходе специального эксперимента, проводимого в условиях внутрилабораторной прецизионности. По результатам исследования установлены показатели точности, правильности и прецизионности титриметрического метода определения хлорид-ионов и фотометрического определения подвижных форм марганца с применением метода добавок в соответствии с требованиями РМГ 61.

Образцы для оценивания выбраны таким образом, чтобы содержание определяемого компонента позволило охватить весь диапазон измерений, предусмотренных методикой. В качестве образцов выбраны рабочие пробы почв с известной добавкой. Добавкой являлись стандартные растворы ионов Mn^{2+} и Cl^- -ионов. Специальноготавливаемые пробы с известной добавкой должны быть однородными, соответствовать составу проб почв, погрешность их приготовления не должна вносить дополнительную систематически значимую погрешность в приписанную характеристику систематической погрешности методики анализа.

Планирование эксперимента отвечало условиям внутрилабораторной воспроизводимости, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории. В соответствии с [4] под «лабораторией» подразумевали сочетание таких факторов, как «оператор», «оборудование» и «место измерений». Одна лаборатория представляла несколько «лабораторий» поскольку предусматривала нескольких операторов, каждый из которых располагал своим рабочим местом с комплектом оборудования и условиями, в которых выполнялась работа. Все средства измерений на момент проведения эксперимента являлись поверенными.

В ходе эксперимента получили одинаковое количество результатов определяемого компонента в пробах без добавки (x) и в пробах с добавкой (x'). Все результаты оценены на выброс значений по методу Манделя [5].

Вначале рассчитывалось выборочное среднееквадратичное отклонение СКО единичных результатов измерений проб без добавки (S_1) и проб с добавкой (S_2) по формуле 1 и 2 соответственно, на основе которого произведена оценка показателя воспроизводимости МИ.

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (x_l - \bar{x})^2}{L-1}}, \quad (1)$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (x'_l - \bar{x}')^2}{L-1}}. \quad (2)$$

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО (σ_R) рассчитывают по формуле 3:

$$\sigma_{Rm} \approx kS_{Rm}, \quad (3)$$

где k – коэффициент, учитывающий условия проведения эксперимента, k может принимать значения от 1,2 до 2,0.

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости – R_m для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -м образце, рассчитывают по формуле

$$R_m = Q(P, 2)\sigma_{Rm}, \quad (4)$$

где $Q(P, 2) = 2,77$ при $P = 0,95$.

Для оценки значимости систематической погрешности вычисляли t - критерий:

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}}}, \quad (5)$$

где $\Theta = \bar{x}_d - C$ – оценка математического ожидания систематической погрешности методики анализа, C – аттестованное значение добавки к пробе,

$$\bar{x}_d = \frac{\sum_{l=1}^L (x'_l - x_l)}{L} \text{ – среднее значение экспериментально найденной добавки,}$$

$\Delta_{\text{доб}}$ – погрешность аттестованного значения добавки к пробе,

L – количество результатов анализа.

Поскольку в расчете t – критерия $t > t_{\text{табл}}$, значит оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса и вводится еще один Θ – критерий. Данный критерий оказался незначимым и не влиял на дальнейшие вычисления. Далее рассчитывали показатель правильности и показатель точности (расширенная неопределенность) МИ по формулам 6 и 7 соответственно:

$$\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{(kS_1)^2}{L} + \frac{(kS_2)^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}} = 1,96\sigma_c, \quad (6)$$

где σ_c – среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа – точечная оценка.

$$\Delta = \delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1,96\sigma(\Delta), \quad (7)$$

где $\sigma(\Delta)$ – СКО погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих

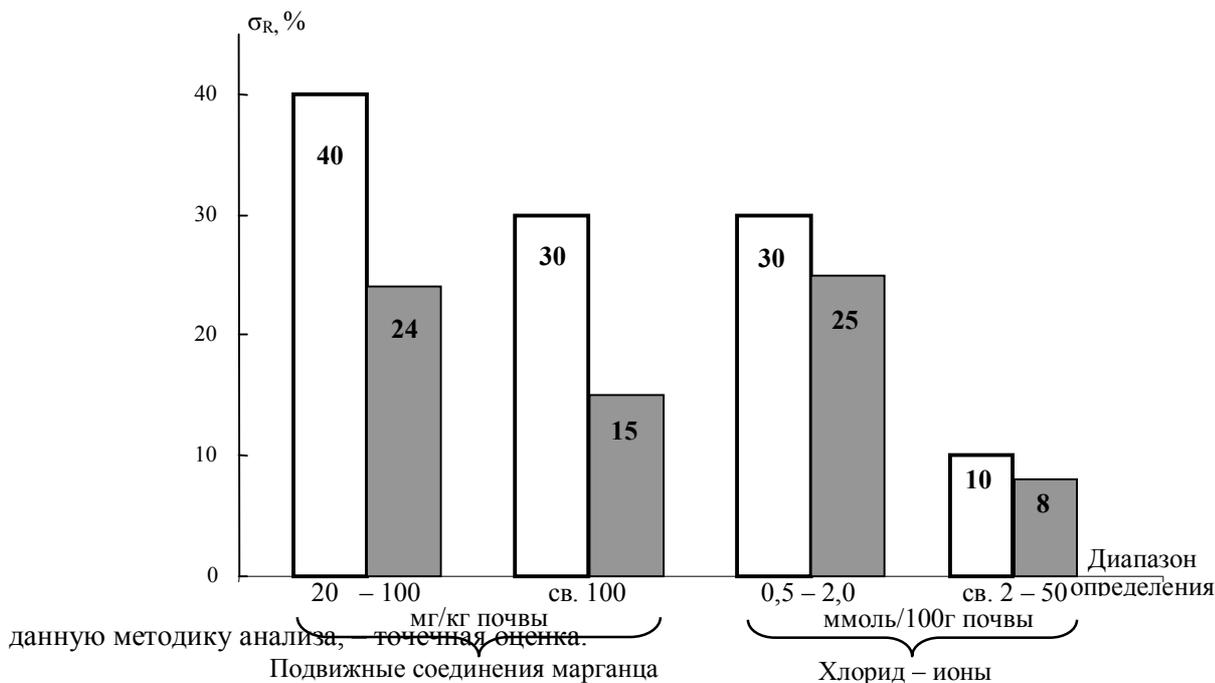


Рис. 2. Сравнительная характеристика показателей воспроизводимости МИ [6] и [7]:

□ – показатель воспроизводимости, установленный по НД на МИ;

■ – показатель воспроизводимости, установленный при реализации МИ в ИЛ

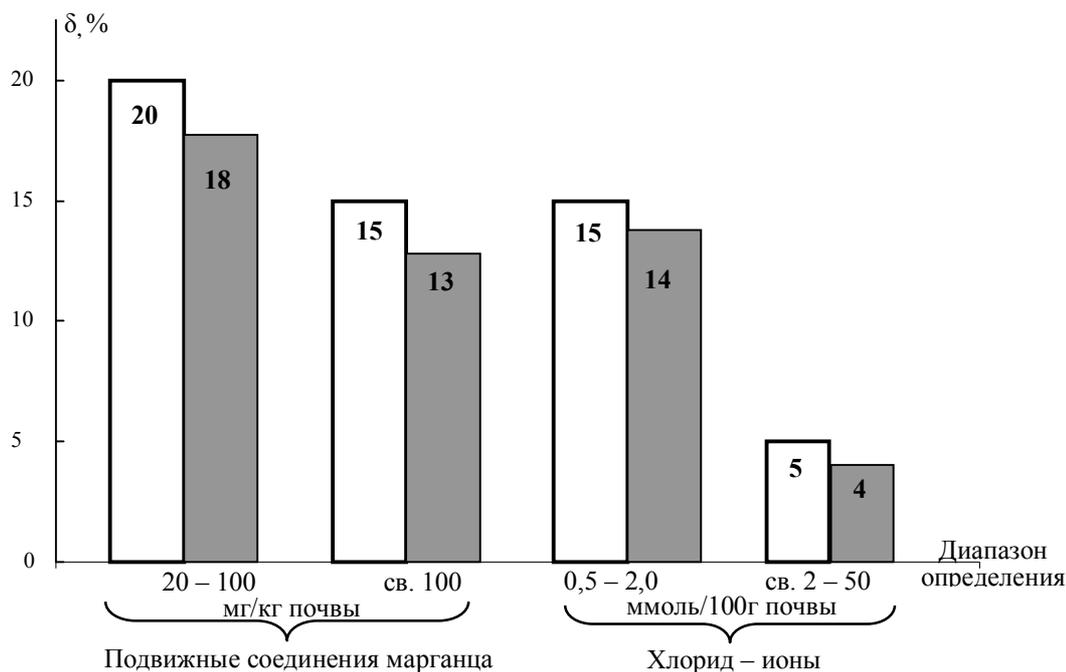


Рис. 3. Сравнительная характеристика погрешностей МИ [6] и [7]:
 □ – значение погрешности, установленное по НД на МИ;
 ■ – значение погрешности, установленное при реализации МИ в ИЛ

Установленные показатели качества методик [6] и [7], как видно из рис. 1 и 2, не превосходят показатели качества, заложенные в НД на соответствующие МИ. Поэтому данные МИ допущены к применению в установленном порядке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2006. 81 с.
2. РМГ 61–2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. 38 с.
3. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2007. 32 с.
4. Панева, В.И. Оценка пригодности методик количественного химического анализа в лаборатории // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 68-74.
5. ГОСТ Р ИСО 5725 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2: Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. М.: Госстандарт России, 2002. 43 с.
6. ГОСТ Р 50682 – 94. Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО. М.: Госстандарт России, 1994. 14 с.
7. ГОСТ 26425 – 85 Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. М.: Изд-во стандартов, 1985. 20 с.

Поступила в редакцию 06.09.13

L.V. Trubacheva, S.Yu. Lokhanina, S.A. Makaeva

Intralaboratory monitoring and evaluation of the suitability of methods of measurement parameters of soil quality in the implementation of the executive laboratories

Installed parameters of soil quality methods of measurement for their realization in one laboratory for the following components: a movable compounds manganese and chloride - ions.

Keywords: intralaboratory control of quality of measurement results, methods of measurement, metrological characteristics, executive laboratory.

Трубачева Лариса Викторовна,
кандидат химических наук, профессор

Лоханина Светлана Юрьевна,
кандидат технических наук, инженер по метрологии

Макаева Светлана Алексеевна, магистрант

ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
426034, Россия, г. Ижевск, ул. Университетская, 1 (корп. 1)
E-mail: nah@uni.udm.ru

Trubacheva L.V.,
candidate of chemistry, professor

Lokhanina S.Yu.,
candidate of technical science, engineer

Makaeva S.A., master degree student

Udmurt State University
426034, Russia, Izhevsk, Universitetskaya st., 1/1
E-mail: nah@uni.udm.ru