

ГРУНТОЗНАВСТВО SOIL SCIENCE

УДК 631.473

МЕТРОЛОГІЧНА АТЕСТАЦІЯ ГАЛУЗЕВИХ СТАНДАРТНИХ ЗРАЗКІВ ҐРУНТІВ

Я.В. Бородіна

ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського»,
Центр Державної служби стандартних зразків ґрунтів
(borodina-yaroclava@rambler.ru)

Метрологічну атестацію галузевих стандартних зразків складу (агрохімічних показників) чорнозему звичайного малогумусного легкоглинистого, чорнозему типового малогумусного важкосуглинкового та дерново-підзолистого супіщаного ґрунту, виготовлених у Державному центрі стандартних зразків ґрунтів при ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського», виконано за процедурою міжлабораторного експерименту. Встановлено, що надані лабораторіями-учасницями експерименту дані не завжди можна апроксимувати нормальним розподілом, тому для встановлення атестованих значень нормованих метрологічних характеристик доцільно використовувати як параметричні методи обрахунку (коли це можливо), так і непараметричні.

Ключові слова: агрохімічні показники; метрологічна атестація; міжлабораторний експеримент; нормовані метрологічні характеристики; стандартний зразок (СЗ) складу ґрунту.

Вступ. Чинний в Україні ГОСТ 8.315 [1] встановлює перелік засобів для метрологічної атестації стандартних зразків (СЗ) складу речовин. Допускається використовувати методики атестації, засновані на таких підходах – використання еталонів (зразкових засобів вимірювання), а також інших СЗ (затверджених відповідно до вимог ГОСТ 8.315 [1]), застосування атестованих методик виконання вимірювань (МВВ), способів міжлабораторної атестації (згідно з вимогами ДСТУ ГОСТ 8.532 [2]) та розрахунково-експериментальної процедури виготовлення СЗ.

Рівень об'єктивності та достовірності метрологічної атестації СЗ у цьому переліку згори донизу різко зменшується. Провідні фахівці у галузі виготовлення СЗ визнають, що для таких складних об'єктів як ґрунти та гірські породи метрологічна атестація СЗ за методами міжлабораторної атестації та за розрахунково-експериментальною процедурою не має альтернативи [3].

Настанови ДСТУ-Н ISO Guide 35 [4] для забезпечення простежуваності атестованих характеристик СЗ складу до одиниць системи СІ (це одна з основних вимог чинного в Україні ДСТУ ISO/IEC 17025 [5]) встановлюють декілька *референтних* («первинних») методів вимірювання (кулонометрія, гравіметрія, кріометрія, мас-спектроскопія з ізотопним розбавленням), які є абсолютними та не потребують для своєї реалізації будь-яких СЗ. СЗ, атестовані «первинними» методами – «первинні» СЗ, мають найвищі метрологічні характеристики. Всі інші методи є «методами порівняння», їх застосовують лише з використанням СЗ. Простежуваність СЗ, атестованих з використанням «методів порівняння» («вторинні» СЗ) можна реалізувати лише за умови використання «первинних» СЗ.

Очевидно, що галузеві стандартні зразки (ГСЗ) складу ґрунтового матеріалу, атестованого на агрохімічні показники, не можна атестувати жодним з перерахованих референтних методів з тієї причини, що ці методи не призначені для визначення

агрохімічних показників ґрунтів. Немає еталонів, а також інших СЗ складу (агрохімічних показників) ґрунтів, створених з використанням референтних методів.

Розрахунково-експериментальна процедура виготовлення СЗ у даному випадку є неприйнятною, оскільки в одній лабораторії неможливо досягти задовільної точності досліджень з метрологічної атестації ГСЗ, в силу необхідності використання метод-залежних процедур визначення агрохімічних показників ґрунтів, що мають суттєві загальні невизначеності.

Єдиною можливістю встановлення атестованих значень агрохімічних показників та їхніх невизначеностей у ґрунтовому матеріалі ГСЗ є метод міжлабораторного порівняння. Міжлабораторна атестація СЗ – метод атестації, який ґрунтується на використанні результатів вимірювань, виконаних незалежно кількома лабораторіями, за одним або різними методами. Ця процедура призначена для того, щоб надійно описати встановлену невизначеність атестованого значення СЗ. Потрібно дослідити, охарактеризувати, і за можливості, мінімізувати невизначеності використаних методик і в подальшому врахувати їх під час визначення інтервалу невизначеності, а також характеристики стабільності матеріалу СЗ [20].

Методики, згідно з [6, 7], потрібно вибирати з числа найбільш точних, бажано, метрологічно атестованих, які базуються на принципово різних методах. На жаль, всі процедури визначення агрохімічних показників є виключно метод-залежними. Тобто, результати вимірювань жорстко залежать від дотримання аналітиками всіх без винятку умов виконання вимірювань, прописаних у процедурі. Параметри показника, отримані різними методами, за визначенням порівнювати некоректно. Тому прийнятним може бути використання в процесі міжлабораторного експерименту лише тих стандартизованих або атестованих методик, сфера використання яких поширюється на визначення певних агрохімічних показників у досліджуваних ґрунтах.

Мета досліджень – встановити атестовані значення та невизначеності атестованих значень агрохімічних показників ГСЗ складу (агрохімічних показників) ґрунтів; порівняти способи розрахунку нормованих метрологічних характеристик ГСЗ параметричним та непараметричним методами.

Об'єкти та методи досліджень. Об'єкт досліджень – галузеві стандартні зразки складу чорнозему звичайного малогумусного легкоглинистого, чорнозему типового малогумусного важкосуглинкового та дерново-підзолистого супіщаного ґрунту, виготовлені у Державному центрі стандартних зразків ґрунтів при ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського» у 2011-2012 рр.

До виконання міжлабораторного експерименту було залучено висококваліфікованих фахівців агрохімічних лабораторій ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського» (лабораторія інструментальних методів досліджень ґрунтів та лабораторія органічних добрив і гумусу), Державної установи «Інститут охорони ґрунтів України» (колишній Державний науково-технологічний центр охорони родючості ґрунтів), її філій та вимірювальних лабораторій геолого-меліоративних експедицій Державного агентства водних ресурсів України. Всього до проведення міжлабораторного експерименту було залучено 16 лабораторій. Ці лабораторії у повсякденній практиці вимірюють параметри показників ґрунтів, наведені у переліку нормованих метрологічних характеристик ГСЗ.

Показники якості ГСЗ, параметри яких вимірювали під час міжлабораторних порівняльних випробувань, а також методики вимірювань, застосовувані лабораторіями-учасницями, представлено в табл. 1.

До кожної лабораторії було надіслано по одному екземпляру кожного з трьох ГСЗ для атестування; програму та методику атестації (в тому числі форму протоколу вимірювань) і параметри агрохімічних показників, визначені у лабораторії інструментальних методів дослідження ґрунтів ННЦ «ІГА імені О.Н.Соколовського». Від кожної лабораторії отримано протоколи результатів атестаційних вимірювань за стандартизованими методиками згідно з програмою та методикою атестації ГСЗ.

Джерелом інформації щодо вмісту компонента в матеріалі ГСЗ є тільки один середній результат, отриманий від кожної лабораторії-виконавця атестаційного визначення. Інші дані, які лабораторії долучили до протоколів, використано для попереднього контролю якості виконання вимірювань.

Результати міжлабораторного експерименту обробляли таким чином: розглянули протоколи вимірювань на наявність грубих технічних або аналітичних помилок; апроксимували експериментальні дані за допомогою нормального розподілу (за критерієм Шапіро-Уїлка); розглянули протоколи вимірювань на наявність статистичних помилок (перевірка на наявність викидів за критерієм Граббса) (у разі, якщо гіпотезу щодо можливості апроксимувати експериментальні дані нормальним розподілом можна було прийняти із довірчою ймовірністю 95 %); перевірили гіпотезу щодо належності середніх арифметичних рядів даних, наданих учасниками міжлабораторного експерименту до однієї вибірки; розраховували атестовані значення нормованих метрологічних характеристик та їх невизначеності, перевірили відповідність цих значень метрологічним вимогам, встановленим ТЗ.

1. Перелік нормованих метрологічних характеристик і методів аналізу

Характеристика, що атестується і позначення одиниці фізичної величини	Нормативний документ на метод аналізу
Масова частка P_2O_5 у ґрунті (рухомі сполуки фосфору за методом Чирікова); $млн^{-1}$ (мг/кг) Масова частка K_2O в ґрунті (рухомі сполуки калію) за методом Чирікова); $млн^{-1}$ (мг/кг)	ДСТУ 4115 Ґрунти. Визначання рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Чирікова [8]
pH сольової витяжки ¹⁾ ; од. pH	ГОСТ 26483 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО [9]
Гідролітична кислотність; ммоль/100 г	ГОСТ 26212 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО [10]
Масова частка вуглецю (С) органічної речовини; %	ДСТУ 4289 Якість ґрунту. Методи визначання органічної речовини [11]
Масова частка вуглецю (С) доступної (лабільної) органічної речовини; %	ДСТУ 4732 Якість ґрунту. Методи визначання доступної (лабільної) органічної речовини [12]
Масова частка нітратного азоту; $млн^{-1}$ (мг/кг)	ДСТУ 4729 Якість ґрунту. Визначання нітратного і амонійного азоту в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н. Соколовського [15]
Вміст обмінного кальцію; ммоль _{екв} /100 г	а) МВВ 31-497057-007 Ґрунти. Метод визначення обмінних кальцію, магнію, натрію і калію в ґрунті за методом Шолленберґера в модифікації ННЦ ІГА [14]
Вміст обмінного магнію; ммоль _{екв} /100 г	б) ГОСТ 26487 Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методом ЦИНАО [15]
¹⁾ Результати метрологічної атестації ГСЗ складу ґрунтів за pH сольової витяжки та масовою часткою вуглецю органічної речовини наведено у [16]	

Це класичний підхід, який різко критикують Н.Г. Семенко із співавторами [7]. Вони зазначають, що такий спосіб оцінювання є придатним, якщо об'єм вибірки $n > 20$, гіпотеза щодо нормальності розподілу середніх результатів після перевірки не відхиляється і результати здобуто за однорідних умов.

Результати. Результати міжлабораторної атестації не завжди можна розглядати як середні за вибірками з однієї генеральної сукупності, оскільки вони отримані у різних лабораторіях і в різний час, хоча і з використанням однакових обладнання та методик вимірювання. Не завжди є теоретичні передумови, що дозволяють вважати розподіл похибок нормальним. Критерії узгодженості дослідного розподілу з нормальним, які використовують під час міжлабораторної атестації СЗ, за $n=5-15$ мають малу потужність і не дозволяють надійно ідентифікувати вид експериментального розподілу. Аналіз гістограм міжлабораторних експериментів з

атестації СЗ свідчить про те, що відхилення від нормального розподілу, в тому числі досить суттєві, зустрічаються досить часто [7].

У зв'язку з тим, що під час міжлабораторної атестації кожна група результатів, одержаних за тією самою МВВ, може мати свої параметри, які характеризують центр розподілу та розсіяння результатів, алгоритми оброблення мають бути вільними від припущень щодо конкретного виду розподілу. У такому разі доцільно використовувати робастні методи оцінювання, стійкі до вигляду вихідного розподілу та наявності у виборці "грубих промахів". Такі методи набули значного розвитку і пропонуються до застосування у практиці метрологічної атестації СЗ методом міжлабораторного порівняння [7, 17].

Будь-який алгоритм атестації передбачає вирішення двох статистичних задач: оцінка атестованого вмісту (або параметра розташування вихідного розподілу результатів міжлабораторного експерименту) та знаходження довірчого інтервалу, до якого входить невідомий істинний вміст із заданою ймовірністю. При цьому на вирішення другої задачі накладаються метрологічні вимоги (інколи не виправдано жорсткі), що обмежують згори величину довірчого інтервалу, і які для ряду елементів важко задовольнити.

Специфіка результатів міжлабораторного експерименту, які є вихідною статистичною інформацією під час атестації СЗ, полягає в тому, що сукупність результатів міжлабораторного експерименту розглядається як випадкова вибірка з множини, розподіленої за невідомим законом, математичне очікування якого ототожнюється з атестованим значенням. У практиці атестації СЗ зустрічаються три основні групи міжлабораторних експериментів [17]. Першу, нечисленну групу, являють міжлабораторні експерименти з дуже близькими результатами. Вирішення задачі атестації у такому разі є нескладним, оскільки будь-які оцінки (середні значення, медіана, мода тощо) співпадають між собою і мають досить малу похибку. Друга – основна група міжлабораторних експериментів, включає менш сприятливі ситуації, коли розподіли результатів можуть бути нормальними і ненормальними, симетричними і несиметричними, унімодальними та багатомодальними, як правило, засміченими і дуже рідко вільними від аномальних вимірювань. У такому разі задача атестації є нетривіальною статистичною проблемою, хоча й припускає інколи прості рішення. Третя група – результати міжлабораторних експериментів, які з різних причин характеризуються значним розсіянням, наприклад, визначення вмісту мікроелементів у ґрунтах. В такому разі жодні статистичні засоби не здатні забезпечити необхідної достовірності атестованих характеристик.

У метрологічній атестації ГСЗ складу (агрохімічних показників) ґрунту ми, очевидно, маємо справу з другою та третьою групами міжлабораторних експериментів.

Об'єми міжлабораторних експериментів склали від 4 до 11 незалежних вимірювань. Такі об'єми є недостатніми для коректного та надійного розпізнавання виду закону розподілу результатів міжлабораторного експерименту. Відомі у прикладній статистиці критерії узгодження дозволяють перевірити несуперечність випадкової вибірки певному заданому закону. Але таких несуперечливих законів для одних і тих самих вибірок можна підібрати необмежену множину, і тим більшу, чим меншим є об'єм вихідної вибірки.

Під час вирішення задачі атестації не можна беззастережно спиратися не тільки на нормальний розподіл, але й на інші закони. Цю задачу потрібно ставити і вирішувати виходячи з припущення, що розподіл результатів міжлабораторного експерименту належить до широкого класу різноманітних законів. Таким чином, оцінки атестованого вмісту та його похибку необхідно розраховувати на основі робастних методів непараметричної статистики. Такі методи, зазвичай, є менш ефективними (стосовно величини довірчого інтервалу дисперсії оцінок), ніж класичні способи, які ґрунтуються

на знанні законів розподілу, але тільки вони дозволяють отримати об'єктивні оцінки метрологічних характеристик СЗ.

Найпростіші непараметричні способи атестації використовують медіани: звичайна вибіркова медіана, медіана Ходжеса-Лемана тощо. Ці оцінки є стійкими до наявності аномальних вимірювань і малочутливі до невеликої асиметрії розподілу результатів міжлабораторного експерименту. Крім того, тут дуже просто вирішується задача знаходження довірчого інтервалу, межі якого задаються досить визначеними статистиками вихідних або перетворених результатів міжлабораторного експерименту. Однак для суттєво несиметричних законів і симетричних розподілів з "важкими хвостами" (наприклад, для рівномірного або близького до нього розподілу) медіана та її довірчий інтервал стають малоефективними статистиками.

У загальному випадку алгоритм атестації СЗ має включати цілий комплекс статистичних прийомів, який охоплює виявлення і виключення аномальних вимірювань та встановлення класу розподілів, які задовольняють вихідній сукупності результатів міжлабораторного експерименту. Кінцева оцінка метрологічних характеристик СЗ залежить від попереднього статистичного і професійного аналізу вихідної інформації [17].

За результатами міжлабораторного експерименту встановлено, що визначити атестовані значення вмісту масової частки нітратного азоту неможливо через невелику кількість результатів та їх значне розсіяння. У такому випадку, згідно з ДСТУ-Н ISO Guide 35 [4], констатують неможливість метрологічної атестації СЗ складу ґрунту за даним показником.

Грубих технічних або аналітичних помилок у протоколах, наданих лабораторіями-учасницями міжлабораторного експерименту, виявлено не було.

Можливість апроксимувати ряди середніх значень вимірних параметрів, наданих лабораторіями-учасницями міжлабораторного експерименту, за допомогою нормального розподілу з довірчою ймовірністю 95 % перевірено за критерієм Шапіро-Уїлка. Результати наведено у табл. 2.

2. Перевірка узгодження даних міжлабораторного експерименту з нормальним розподілом за рівня довірчої ймовірності 95 %

Показник	ГСЗ		
	Чорнозем типовий малогумусний важкосуглинковий	Чорнозем звичайний малогумусний легкоглинистий	Дерново-підзолистий супіщаний ґрунт
Масова частка P ₂ O ₅	не узгоджується	узгоджується	узгоджується
Масова частка K ₂ O	не узгоджується	не узгоджується	узгоджується
Гідролітична кислотність	узгоджується	узгоджується	узгоджується
Масова частка вуглецю (С) доступної (лабільної) органічної речовини	не визначено	не визначено	не визначено
Обмінний кальцій	не узгоджується	узгоджується	не узгоджується
Обмінний магній	узгоджується	не узгоджується	не узгоджується

Для дослідження рядів експериментальних даних (які з довірчою ймовірністю 95 % апроксимуються нормальним розподілом) на наявність викидів було використано критерії Кохрена та Граббса [18].

Перевірка результатів з використанням одностороннього критерію Кохрена показала, що не всі дисперсії є однорідними. Застосування критерію Граббса вказало на існування двох статистичних викидів (вміст рухомих сполук калію) у ГСЗ чорнозему типового та чорнозему звичайного.

Гіпотези щодо приналежності всіх середніх значень нормованих метрологічних характеристик до однієї вибірки (за кожним з показників) за результатами оцінювання значущості різниці між середніми значеннями рядів даних, наданих лабораторіями, за

критерієм Стьюдента з довірчою ймовірністю 95 % було відкинуто для всіх параметрів ГСЗ ґрунтів.

ДСТУ-Н ISO Guide 35 [4] за таких обставин залишає за виробником СЗ право вирішувати, чи доречно для встановлення атестованого значення розраховувати середнє значення із середніх, чи застосувати інший метод розрахунку.

Розподіл результатів визначення вмісту рухомого фосфору та калію в чорноземі типовому та калію в чорноземі звичайному мають чітко виражені максимуми. Оскільки попередньо було доведено прийнятну однорідність ГСЗ за вмістом рухомих форм фосфору та калію, можна припустити можливість впливу на одержані результати неврахованих чинників. Багаторазові дослідження в лабораторії інструментальних методів дослідження ґрунтів ННЦ «ІГА імені О.Н. Соколовського» дали стійкі значення вмісту фосфору та калію в ГСЗ ґрунтів. Для чорнозему типового вміст рухомих форм фосфору становив 85,87-94,46 мг/кг, вміст рухомих форм калію – 129,9-135,7 мг/кг, для чорнозему звичайного вміст рухомих форм калію – 132,44-137,5 мг/кг).

Для рядів експериментальних даних, які з довірчою ймовірністю 95 % апроксимуються нормальним розподілом, згідно з ДСТУ-Н ISO Guide 35 [4] для обчислення атестованих значень метрологічних характеристик та їхніх невизначеностей можна застосовувати дисперсійний аналіз. Для інших вибірок застосовано непараметричний метод (атестовані значення нормованих метрологічних характеристик та їхні невизначеності встановлено за медіанами, ДСТУ ГОСТ 8.532 [2]).

Результати обчислення атестованих значень нормованих метрологічних характеристик та їхніх невизначеностей методом дисперсійного аналізу (коли це було можливим) та непараметричним методом (за медіаною) (з урахуванням невизначеності від неоднорідності) наведено у табл. 3 і 4.

3. Метрологічні характеристики галузевих стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунтів за результатами дисперсійного аналізу

Нормована метрологічна характеристика	Чорнозем типовий малогуmusний важкосуглинковий		Чорнозем звичайний малогуmusний легкоглинистий		Дерново-підзолистий супіщаний ґрунт	
	A ¹⁾	u _A ²⁾	A ¹⁾	u _A ²⁾	A ¹⁾	u _A ²⁾
Масова частка P ₂ O ₅ , млн ⁻¹ (мг/кг)	розрахувати неможливо		91,95	8,97 (9,76 %) ³⁾	18,65	4,20 (22,5 %)
Масова частка K ₂ O, млн ⁻¹ (мг/кг)	розрахувати неможливо		розрахувати неможливо		48,85	8,58 (17,6 %)
Гідролітична кислотність, ммоль/100 г	2,84	0,24 (8,45 %)	0,52	0,05 (9,62 %)	2,03	0,22 (10,8 %)
Вміст обмінного кальцію, ммоль _{екв} /100 г	розрахувати неможливо		30,96	6,11 (19,7 %)	розрахувати неможливо	
Вміст обмінного магнію, ммоль _{екв} /100 г	4,52	0,93 (20,6 %)	розрахувати неможливо		розрахувати неможливо	
¹⁾ A – атестоване значення агрохімічного показника; ²⁾ u _A – невизначеність атестованого значення за довірчої ймовірності P=0,95; ³⁾ невизначеність атестованого значення за довірчої ймовірності P=0,95 у відсотках від атестованого значення агрохімічного показника.						

Під час розроблення пакету технічної документації перевагу надавали тому способу обчислення атестованих значень агрохімічних показників ГСЗ та їх невизначеностей, який забезпечив результати, найближчі до відповідних значень, що містяться у ТЗ на виготовлення ГСЗ.

Розраховані атестовані значення нормованих метрологічних характеристик для ГСЗ чорнозему типового та чорнозему звичайного повністю відповідають технічним вимогам, які містяться у ТЗ. Невизначеності атестованих значень більшості показників також відповідають встановленим вимогам. Для ГСЗ дерново-підзолистого ґрунту технічними вимогами відповідають лише розраховані значення масової частки вуглецю доступної (лабільної) органічної речовини та обмінного магнію.

Невизначеності більшості показників перевищують встановлені межі. У такому разі, згідно з ДСТУ-Н ISO Guide 35 [4], рекомендовано провести додатковий тур міжлабораторного експерименту.

4. Метрологічні характеристики ґалузевих стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунтів, обчислені непараметричним методом

Нормована метрологічна характеристика	Чорнозем типовий малоґумусний важкосуглинковий		Чорнозем звичайний мало-ґумусний легкоглинистий		Дерново-підзолистий супіщаний ґрунт	
	A ¹⁾	u _A ²⁾	A ¹⁾	u _A ²⁾	A ¹⁾	u _A ²⁾
Масова частка P ₂ O ₅ , млн ⁻¹ (мг/кг)	84,61	11,1 (13,1 %)	93,31	7,08 (7,59 %)	18,63	6,77 (36,3 %)
Масова частка K ₂ O, млн ⁻¹ (мг/кг)	131,64	7,92 (6,02 %)	135,58	6,59 (4,86 %)	48,80	5,99 (12,3 %)
Гідролітична кислотність, ммоль/100 г	3,25	0,29 (8,92 %)	0,54	0,20 (37,0 %)	2,04	0,38 (18,6 %)
Масова частка вуглецю (С) доступної (лабільної) органічної речовини, %	0,15	0,021 (14,0 %)	0,07	0,03 (42,9 %)	0,17	0,02 (11,8 %)
Вміст обмінного кальцію, ммоль _{екв} /100 г	27,37	3,77 (13,8 %)	28,04	3,67 (13,1 %)	2,41	0,44 (18,3 %)
Вміст обмінного магнію, ммоль _{екв} /100 г	4,96	0,47 (9,48 %)	2,77	0,89 (32,1 %)	0,51	0,14 (27,5 %)

¹⁾ А – атестоване значення агрохімічного показника;
²⁾ u_A – невизначеність атестованого значення за довірчої ймовірності P=0,95;
³⁾ невизначеність атестованого значення за довірчої ймовірності P=0,95 у відсотках від атестованого значення агрохімічного показника.

Розроблено проекти документів, які входять до складу пакету технічної документації на ГСЗ (згідно з СОУ 73.1-37-221 [19]): паспорту ГСЗ, етикетки ГСЗ, опису типу ГСЗ, свідоцтва про метрологічну атестацію ГСЗ. Остаточні редакції цих документів будуть підготовлені після завершення експерименту з дослідження стабільності матеріалу ГСЗ та тотожності їх хімічного складу протягом терміну використання.

Висновки

1. Розрахунок метрологічних характеристик ГСЗ складу (агрохімічних показників) ґрунтів є нетривіальною статистичною задачею. У будь-якому випадку, маючи справу з обмеженою кількістю визначень (з об'єктивних причин практично неможливо залучити до проведення міжлабораторного експерименту велику кількість агрохімічних лабораторій), важливо забезпечити задовільні показники відтворюваності атестованих значень ГСЗ ґрунтів. Цього можна досягти лише шляхом жорсткого дотримання всіх вимог до якості виконання процедур під час виготовлення та метрологічної атестації СЗ ґрунтів.

2. Результати атестації, незалежно від способу обрахунку, лише демонструють якість виконаних робіт. Прийнятними для використання можна вважати результати обрахунків як за параметричним, так і за непараметричним методами. У даному конкретному випадку немає підстав надавати перевагу жодному з них.

Список використаної літератури

1. *Стандартные образцы* состава и свойств веществ и материалов. Основные положения: ГОСТ 8.315-97 ГСИ. – [Введ. в Украине с 1999-07-01]. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 26 с.

2. *Метрологія*. Стандартні зразки складу речовин і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація. Зміст і порядок проведення робіт: ДСТУ ГОСТ 8.532-2003 (ГОСТ 8.532-2002, IDT). – [Чинний в Україні з 2003-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – 14 с.

3. *Атанов А.Н.* Государственные стандартные образцы – фундамент качества выполнения аналитических работ / А.Н.Атанов // Вопросы аналитического контроля качества вод: XII Ежегодный научно-практический семинар (Санкт-Петербург, 18-21 сент. 2007 г.): тезисы докл. – Санкт-Петербург, 2007. – С. 21-29.

4. *Атестация стандартных зразків.* Загальні та статистичні принципи: ДСТУ-Н ISO Guide 35:2006 (ISO Guide 35:1989, IDT). – [Чинний в Україні з 2010-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2010. – 28 с.

5. *Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT) :* ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. – [Чинний від 2007-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 32 с.

6. *Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии :* справочник / под ред. Ю.Л.Плинера. – М.: Металлургия, 1981. – 248 с.

7. *Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений /* [Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М.]; под ред. Н.Г.Семенко. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 288 с.

8. *Ґрунти.* Визначання рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Чирікова: ДСТУ 4115-2002. – [Чинний від 2003-01-01]. – К.: Державний комітет України з питань технічного регулювання та споживчої політики, 2002. – 6 с. – (Національний стандарт України).

9. *Почвы.* Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО: ГОСТ 26483-85. – [Введен с 1986-07-01]. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 6 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

10. *Почвы.* Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО: ГОСТ 26212-91. – [Введен с 1989-07-01]. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 7 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

11. *Якість ґрунту.* Методи визначання органічної речовини: ДСТУ 4289:2004 – [Чинний від 2005-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 9 с. – (Національний стандарт України).

12. *Якість ґрунту.* Методи визначання доступної (лабільної) органічної речовини: ДСТУ 4732:2007. – [Чинний від 2008-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 9 с. – (Національний стандарт України).

13. *Якість ґрунту.* Визначання нітратного і амонійного азоту в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н. Соколовського: ДСТУ 4729:2007. – [Чинний від 2008-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 9 с. – (Національний стандарт України).

14. *МВВ 31-497057-007-2005 Ґрунти.* Метод визначення обмінних кальцію, магнію, натрію і калію в ґрунті за методом Шолленберґера в модифікації ННЦ ІГА // Методики визначення складу та властивостей ґрунтів : збірник. – Харків, 2005. – Книга 2. – С. 35-48.

15. *Почвы.* Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методом ЦИНАО: ГОСТ 26487-85. – [Введен с 1986-07-01]. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 14 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

16. *Прохорова І.А.* Результати міжлабораторного експерименту з метрологічної атестації стандартних зразків складу ґрунтів – у друку.

17. *Григорьев В.А.* Статистические подходы и алгоритмы аттестации стандартных образцов / В.А.Григорьев, Л.А. Берковиц, А.Г.Фадеев // Стандартные образцы в практической деятельности государственной и ведомственных метрологических служб: Всес. научн.-технич. конф., (Свердловск, 21-23 окт. 1986 г.): тез. докл. – Свердловск, 1986. – С. 52-54.

18. *Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання.* Частина 2. Основний метод визначення повторюваності і відтворюваності стандартного методу вимірювання: ДСТУ ГОСТ ИСО 5725-2:2005 (ГОСТ ИСО 5725-2:2003, IDT). – [Чинний в Україні з 2006-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006 – 59 с.

19. *Галузеві стандартні зразки.* Стандартні зразки ґрунту для агрохімічних і науково-дослідних лабораторій: Загальні положення: СОУ 73.1-37-221:2005. – [Чинний від 2005-10-01]. – К.: Мінагрополітики України, 2005. – 24 с. – (Стандарт Мінагрополітики України).

Стаття надійшла до редколегії 25.09.2014.

METROLOGICAL CERTIFICATION OF INDUSTRY REFERENCE MATERIALS OF SOIL

Ya.V. Borodina

NSC "Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovskiy"
(borodina-yaroclava@rambler.ru)

Metrological certification of industry certified reference materials (by agrochemical characteristics) chernozem ordinary light-clay, a chernozem typical heavy-loamy and sod-podzolic sandy-loam soil produced in Centre for Soil certified reference materials at the NSC "ISSAR named after O.N. Sokolovskiy" performed by procedure of interlaboratory experiment. It was determined that experimental data provided by participating laboratories cannot always be approximated by a normal distribution. Therefore, to establish certified values of the normalized metrological characteristics as parametric methods of calculation (if applicable) and nonparametric ones should be used.

Key words: agrochemical characteristics, metrological certification, inter-laboratory experiment, normalized metrological characteristics, certified reference materials of soil.