МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ
СТАНДАРТИЗАЦИИ

**РМГ
59—
2019**

Государственная система обеспечения единства измерений

ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ К ПРИМЕНЕНИЮ В ЛАБОРАТОРИИ РЕАКТИВОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ СПОСОБОМ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о рекомендациях

1 РАЗРАБОТАНЫ Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)

2 ВНЕСЕНЫ Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТЫ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 24 мая 2019 г. № 119-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 июля 2019 г. № 375-ст рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 59—2019 введены в действие в качестве рекомендаций по стандартизации Российской Федерации с 1 апреля 2020 г.

5 ВЗАМЕН РМГ 59—2003

*Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящих рекомендаций соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2019

В Российской Федерации настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения и сокращения 2
4 Общие положения 2
5 Проверка пригодности реактивов к применению способом внутрилабораторного контроля точности 3
Приложение А (рекомендуемое) Использование вероятностного подхода для проверки пригодности реактивов к применению 9
Приложение Б (рекомендуемое) Пример регистрации результатов проверки пригодности реактивов к применению способом внутрилабораторного контроля точности с использованием метода добавок. 11
Библиография 12

Введение

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» устанавливает требования к процедурам приобретения, получения, хранения и контроля качества реактивов и материалов, расходуемых при проведении испытаний. Одним из важных элементов контроля качества и сохранности реактивов и расходных материалов является проверка пригодности к применению реактивов с истекшим гарантийным сроком хранения.

Испытательная лаборатория может выполнять проверку пригодности реактива к применению одним из следующих способов:

а) проверкой соответствия реактива требованиям, установленным техническими условиями (спецификацией) на реактив;

б) способом внутрилабораторного контроля точности измерений (испытаний) по применяемым в лаборатории методикам (методам) измерений (испытаний), предусматривающим использование данного реактива.

Способ б) регламентирован настоящей рекомендацией. Реализация способа а) может предусматривать следующие особенности:

- проверку качества реактивов проводят в соответствии с техническими условиями (спецификациями) на реактивы, регламентирующими методы испытаний, применяемые для контроля качества реактивов при выпуске из производства;
- при отсутствии информации о методах испытаний, применяемых для контроля качества реактивов при выпуске из производства, текущая оценка показателей качества реактива может проводиться лабораторией в соответствии с методами испытаний, установленными действующими нормативными документами в области стандартизации (например, ГОСТ 22001, ГОСТ 26726), или по аттестованным методикам измерений показателей качества реактивов.

Проверка соответствия реактива требованиям, установленным техническими условиями (спецификацией) на реактив, может быть выполнена на договорных условиях с аккредитованной лабораторией, в область аккредитации которой включены соответствующие методики измерений.

Проверку соответствия реактива требованиям, установленным техническими условиями (спецификацией) на реактив согласно способу а), также целесообразно применять в следующих ситуациях:

- в сопроводительном документе на реактив не указан гарантийный срок хранения или срок годности;
- истек срок годности реактива, указанный в сопроводительной документации перепродавцом (реселлером) реактива.

Для последней ситуации лаборатории нужно располагать подтверждением того, что срок годности не был установлен изготовителем реактива.

Возможно применение способа а) при проведении входного контроля реактивов, поступивших в лабораторию, с целью проверки их соответствия требованиям к реактивам, установленным в документах на методики (методы) измерений (испытаний).

Сопроводительные документы на реактивы, выпускаемые серийно, должны отвечать требованиям ГОСТ 3885—73 «Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение». Однако необходимо отметить следующие особенности оформления сопроводительных документов на реактивы, которые достаточно часто встречаются на практике:

- под словосочетанием «срок хранения», указанным в паспорте (аналитическом паспорте, паспорте качества), сопровождающем партию реактива при получении от поставщика, целесообразно понимать «гарантийный срок хранения реактива»;
- в сопроводительных документах на зарубежные реактивы термину «гарантийный срок хранения реактива» близко понятие «recommended retest date»;
- в сопроводительных документах на зарубежные реактивы понятию «срок годности реактива» близко понятие «expiration date».

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ К ПРИМЕНЕНИЮ В ЛАБОРАТОРИИ РЕАКТИВОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ СПОСОБОМ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

State system for ensuring the uniformity of measurements. Checking of the availability of reagents out of the guaranty storage period for use in laboratory by method of internal laboratory control of test results accuracy

Дата введения — 2020—04—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на реактивы отечественного и зарубежного производства, выпускаемые серийно или разовыми партиями, с истекшим сроком хранения, в том числе гарантийным сроком хранения, и регламентируют метод проверки их пригодности к применению в испытательных (аналитических) лабораториях (далее — лаборатории) способом внутрилабораторного контроля точности измерений (испытаний).

Рекомендации предназначены для лабораторий, выполняющих измерения показателей состава и свойств веществ, материалов, продукции, объектов окружающей (природной) среды по стандартизованным и/или аттестованным методикам (методам) измерений (испытаний), в том числе методикам количественного химического анализа (далее — методикам).

Рекомендации не распространяются на реактивы, применяемые для оценки показателей качества других реактивов и чистых веществ.

Рекомендации не распространяются на реактивы, применяемые при «in vitro» клинической диагностике, микробиологических и молекулярно-генетических исследованиях.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные документы:

ГОСТ 8.010—2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 4217—77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 33045—2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ

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

ГОСТ ИСО 5725-3—2003[1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений».

Издание официальное

ГОСТ ИСО 5725-6—2003[1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

РМГ 60—2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76—2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание — При пользовании настоящими рекомендациями целесообразно проверить действие ссылочных нормативных документов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящими рекомендациями следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящих рекомендациях применены термины по РМГ 76, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **гарантийный срок хранения реактива:** Период времени, до истечения которого реактив при соблюдении установленных условий хранения сохраняет показатели качества, указанные изготовителем в сопроводительном документе на реактив или в технических условиях (спецификации) на реактив.

Примечания

1 Период времени принято отсчитывать с учетом информации, приведенной в документе, сопровождающем реактив, в котором обычно указывают дату изготовления или дату анализа партии реактива/дату выдачи паспорта на партию реактива.

2 Истечение гарантийного срока хранения не означает, что реактив не пригоден для использования по назначению.

3 Окончание периода времени может быть обозначено календарной датой.

3.1.2 **срок хранения реактива:** Период времени, в течение которого реактив хранится в лаборатории с момента поступления или иной даты, связанной с процессами обращения реактива.

Примечание — Под процессами обращения реактива обычно понимают процессы перефасовки, проверки пригодности к применению, физико-химического «обновления» (например, перегонка, перекристаллизация, высушивание) и т. п.

3.2 В настоящих рекомендациях применены следующие сокращения:

ВЛКТ — внутрилабораторный контроль точности измерений (испытаний);

ОК — образец для контроля;

СО — стандартный образец;

АС — аттестованная смесь.

4 Общие положения

4.1 Разработка внутрилабораторных процедур по обращению с реактивами направлена на обеспечение качества получаемых результатов испытаний, характеризующих состав или свойства веществ, материалов, продукции, объектов окружающей (природной) среды. Одним из этапов обращения реактивов в лаборатории является организация проверки их пригодности к применению в процедурах, регламентированных методиками, после истечения срока хранения.

4.2 Изготовитель при выпуске партии реактива из производства устанавливает гарантийный срок хранения, в течение которого несет ответственность перед потребителем за соответствие качества

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

реактива требованиям, установленным техническими условиями (спецификацией), при соблюдении определенных условий хранения.

По окончании гарантийного срока хранения использование реактива, качество которого может оказать влияние на точность результатов измерений, получаемых лабораторией, допустимо только после проведения проверки его пригодности к применению.

4.3 Проверке пригодности к применению подвергаются также реактивы, у которых оканчивается срок хранения, установленный лабораторией.

4.4 Порядок организации работ по проверке пригодности реактивов к применению, а также используемые при этом алгоритмы следует отражать в руководстве по качеству лаборатории или в отдельном документе системы менеджмента лаборатории.

4.5 Проверку пригодности реактивов к применению осуществляют в соответствии с планом-графиком, утвержденным руководителем лаборатории, или при возникновении в процессе работы лаборатории необходимости в осуществлении такой проверки.

4.6 Проверку пригодности реактивов к применению допустимо проводить в рамках процедур, реализуемых при внутрилабораторном контроле качества измерений.

4.7 К проверке пригодности реактива к применению целесообразно приступить не ранее, чем за три месяца до истечения срока хранения реактива.

4.8 Реактив, подвергаемый проверке пригодности к применению, должен находиться в потребительской таре, в которую он расфасован при производстве, продаже, или в таре для хранения в лаборатории и иметь этикетку.

4.9 Проверку пригодности реактива к применению способом ВЛКТ осуществляют согласно разделу 5 настоящих рекомендаций или согласно другим действующим документам, учитывающим отраслевую специфику деятельности лаборатории (например, в соответствии с [1]).

4.10 Экономическую целесообразность работы по проверке пригодности реактивов к применению способом внутрилабораторного контроля точности измерений ВЛКТ оценивают с учетом стоимости и имеющегося количества проверяемых реактивов, стоимости выполняемых при проверке измерений и других факторов.

4.11 Реактив, прошедший по истечении гарантийного срока хранения (установленного лабораторией срока хранения) проверку пригодности к применению на основании положительных результатов ВЛКТ, допускают к применению в лаборатории, осуществлявшей проверку, для выполнения измерений по конкретным методикам.

4.12 Для реактива, признанного по результатам проверки пригодным к применению в лаборатории, руководитель лаборатории устанавливает текущий срок хранения реактива или дату проведения следующей проверки.

Примечания

1 При установлении лабораторией сроков хранения или даты проведения следующей проверки принимают во внимание справочные данные о стабильности реактива, соответствие условий хранения реактива в лаборатории условиям, определенным изготовителем или в технических условиях (спецификации), гарантийный срок хранения реактива или реактивов, близких по составу и свойствам.

2 Установленный лабораторией срок хранения реактива не должен превышать гарантийный срок хранения, установленный изготовителем реактива.

5 Проверка пригодности реактивов к применению способом внутрилабораторного контроля точности

5.1 Для проверки пригодности реактива к применению способом ВЛКТ используют стандартизованную и/или аттестованную методику, соответствующую требованиям ГОСТ 8.010—2013 (подраздел 4.2 и пункт 5.2.2).

5.2 Методика должна быть внедрена в деятельность лаборатории и включена в систему внутрилабораторного (внутреннего) контроля качества результатов измерений (испытаний).

Значения показателя точности результатов измерений при реализации методики в лаборатории должны быть надлежащим образом установлены на этапе внедрения методики в деятельность лаборатории по РМГ 76—2014 (приложения А и Б) и в дальнейшем должны быть подтверждены в рамках функционирования системы внутрилабораторного (внутреннего) контроля качества результатов измерений (испытаний).

Примечание — Значения показателя точности результатов измерений могут быть установлены также в соответствии с ГОСТ 34100.3, ГОСТ ИСО 5725-3, ГОСТ ИСО 5725-6 (см. также [2][1], [3]).

Установленные значения показателей точности результатов измерений (испытаний) следует документально оформить. Возможная форма представлена Протоколом установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории согласно А.5 (приложение А) или РМГ 76—2014 (пункт А.6 приложения А).

5.3 Если в лаборатории реактив используют в нескольких методиках и при этом аналитическое назначение реактива разное, то специальный эксперимент по проверке пригодности реактива проводят для каждой методики.

Примечание — Примеры аналитического назначения реактивов: приготовление градуировочных образцов/растворов; извлечение аналита из матрицы пробы путем экстракции, осаждения, разложения и т. п.; устранение мешающих влияний; преобразование определяемого компонента в удобную для измерений форму; обеспечение необходимого значения pH и др.

5.4 Если реактив используют с одинаковым аналитическим назначением в нескольких методиках, но для различных объектов и показателей, то проверку пригодности целесообразно проводить для каждой методики (согласно 5.3).

5.5 Если реактив используют с одинаковым аналитическим назначением в нескольких методиках, предназначенных для определения одного и того же показателя в одном и том же объекте (группе объектов), то для проверки пригодности выбирают три методики (при наличии):

- методика с наибольшей точностью измерений (далее — методика А);
- методика с наименьшим значением нижней границы рабочего диапазона измерений (далее — методика Б);
- методика с наибольшим значением верхней границы рабочего диапазона измерений (далее — методика В).

Методики Б и В используют в случае, если их соответствующие границы рабочего диапазона измерений значительно отличаются от соответствующих границ методики А.

Примечание — Рабочий диапазон измерений может быть более узким, чем диапазон измерений по методике.

5.6 Одновременно по одной и той же методике проверку пригодности к применению проводят только для одного реактива. При этом все остальные используемые в методике реактивы на момент проверки имеют неистекший срок хранения (гарантийный или установленный в данной лаборатории по результатам проведенной ранее проверки пригодности к применению).

Примечание — Допустима одновременная проверка пригодности к применению нескольких реактивов по одной методике, если их используют для получения результатов измерений только по этой методике. При этом установленный лабораторией срок хранения реактивов не должен превышать минимальный из гарантийных сроков хранения, установленных изготовителями для контролируемых реактивов.

5.7 Если методика, выбранная для проверки пригодности реактива к применению, предназначена для проведения измерений показателя состава или свойств нескольких объектов, проверку, как правило, проводят для объекта, наиболее часто подвергаемого измерениям в данной лаборатории.

5.8 ВЛКТ согласно 5.3. проводят во всем рабочем диапазоне измерений. ВЛКТ согласно 5.5 с использованием трех методик проводят:

для методики А — во всем рабочем диапазоне измерений;

для методики Б — вблизи нижней границы диапазона измерений;

для методики В — вблизи верхней границы диапазона измерений.

5.9 ВЛКТ проводят одним из следующих методов:

а) с использованием образцов для контроля (ОК);

б) методом добавок;

в) с использованием контрольной методики.

Методы ВЛКТ соответствуют алгоритмам оперативного контроля процедуры анализа по РМГ 76.

[1] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 21748—2012 «Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений».

5.10 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа для проверки пригодности реактива к применению повторяют в целом 8—12 раз в период, не превышающий три месяца. При использовании трех методик для проверки пригодности реактива к применению для методик Б и В оперативный контроль процедуры анализа реализуют не менее, чем по одному разу. Число контрольных определений при получении каждого результата контрольного измерения должно соответствовать требованиям к числу параллельных определений (единичных измерений в условиях повторяемости), установленных соответствующей методикой.

Примечание — Проверку пригодности реактивов к применению можно проводить с использованием вероятностного подхода по приложению А.

5.11 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием образцов для контроля

5.11.1 При проверке пригодности реактивов к применению в качестве ОК могут быть использованы:

а) СО по ГОСТ 8.315;

б) АС по РМГ 60.

ОК должны быть близки по составу и (или) свойствам объекту измерений (испытаний), определенному в назначении и (или) области применения методики.

Примечание — СО, близкие по составу и (или) свойствам объекту измерений (испытаний), также именуют «матричными СО».

5.11.2 ОК должны удовлетворять следующим требованиям:

а) аттестованная характеристика ОК является определяемым показателем по методике;

б) аттестованное значение ОК находится в рабочем диапазоне измерений для методики;

в) значения границ погрешности (расширенная неопределенность) аттестованного значения ОК не превышают $^1/_3$ значения показателя точности результатов измерений, установленного в лаборатории (соответствующих границ погрешности или расширенной неопределенности).

5.11.3 Число ОК с разными аттестованными значениями, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от рабочего диапазона измерений для методики или совокупности методик с учетом 5.8.

Примечания

1 Как правило, при проверке пригодности реактива к применению используют не менее трех ОК с аттестованными значениями вблизи начала, середины и конца диапазона измерений по методике или совокупности методик. Число ОК может быть сокращено, если область значений определяемого показателя в границах рабочего диапазона измерений для методики или совокупности методик составляет не более одного порядка.

2 Допустимо применение различных по составу ОК.

5.11.4 Для каждого ОК проводят контрольные измерения определяемого показателя (свойства) в пробе материала ОК по выбранной методике с использованием проверяемого реактива и рассчитывают результат контрольной процедуры $K_к$ и норматив контроля K по формулам:

$$K_к = X - C; \quad (1)$$

$$K = \Delta_{X,л} \text{ или } K = U_{X,л}, \quad (2)$$

где C — аттестованное значение ОК;

X — результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК;

$\Delta_{X,л}$ — значение показателя точности результатов измерений, установленное в лаборатории в виде характеристики погрешности (симметричная интервальная оценка) и соответствующее результату измерений X при вероятности 0,95;

$U_{X,л}$ — значение расширенной неопределенности результата измерений X при определенном коэффициенте охвата, установленное в лаборатории.

Результат контрольной процедуры считают удовлетворительным, если выполняется условие

$$|K_к| \le K. \quad (3)$$

5.12 Проверка пригодности реактивов к применению методом добавок

5.12.1 При проверке пригодности реактива к применению способом ВЛКТ методом добавок проводят сравнение результатов измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе и в пробе, полученной в результате добавки к исходной пробе известного количества (добавки) определяемого компонента. Исходная проба должна являться реальным объектом измерений по выбранной для контроля методике.

5.12.2 Число исходных проб с различными значениями содержания определяемого компонента, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от рабочего диапазона измерений для методики или совокупности методик с учетом 5.8.

Примечание — Как правило, проверку пригодности реактива к применению способом ВЛКТ методом добавок проводят с использованием не менее трех рабочих проб с содержанием определяемого компонента вблизи начала, середины и конца диапазона измерений по методике или совокупности методик. Число ОК может быть сокращено, если область значений определяемого показателя в границах рабочего диапазона измерений для методики или совокупности методик составляет не более одного порядка.

5.12.3 Количество материала каждой исходной пробы должно быть достаточным для выполнения контрольных измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе и в пробе с добавкой с учетом необходимого числа контрольных определений. Материал пробы делят на две части, при необходимости материал предварительно усредняют.

5.12.4 В качестве добавки используют СО (или АС), аттестованной характеристикой которого является содержание определяемого компонента по выбранной для контроля методике. В качестве добавки можно использовать реактив с известным содержанием основного вещества. Определяемый компонент в материале добавки, по возможности, должен быть в той же химической форме, как и в исходной пробе вещества (материала) объекта измерений, или в форме, в которую он переходит в процессе измерений.

5.12.5 Внесение добавки не должно приводить к существенному изменению общего состава исходной пробы. Интервальная оценка погрешности/неопределенности, связанной с процедурой приготовления и внесения добавки, не должна превышать $^1/_3$ значения показателя точности результатов измерений (симметричная интервальная оценка), установленного в лаборатории, применительно к исходной пробе.

Внесение добавки не должно значительно увеличить объем или массу пробы с добавкой по отношению к исходной пробе.

5.12.6 Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не должно выходить за границы рабочего диапазона измерений для методики. Величину добавки определяют согласно таблицы 3 или формулы (10) РМГ 76—2014. Рекомендации по определению массы (объема) вещества (материала) добавки приведены в РМГ 76—2014 (приложении Е).

Примечание — При проведении проверки пригодности реактива к применению допустимо использовать разные по величине добавки.

5.12.7 При внесении добавки обеспечивают однородное распределение вносимого компонента в материале пробы.

Примечание — Если приготовление однородного материала пробы с добавкой вызывает затруднения, пробу с добавкой готовят в количестве, необходимом для однократного определения содержания компонента по методике. В этом случае число одинаковых проб с добавкой должно быть равно числу контрольных определений, необходимых для получения результата измерений для пробы с добавкой.

5.12.8 По результатам измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе X и в пробе с добавкой $X_Д$ рассчитывают результат контрольной процедуры $K_к$ и норматив контроля K по формулам:

$$K_к = X_Д - X - C_Д; \quad (4)$$

$$K = \sqrt{\Delta^2_{X,л} + \Delta^2_{X_д,л}} \text{ или } K = \sqrt{U^2_{X,л} + U^2_{X_д,л}}, \quad (5)$$

где $\Delta_{X,л}$, $U_{X,л}$ — по 5.11.4;

$\Delta_{X_д,л}$ — значение показателя точности результатов измерений, установленное в лаборатории в виде характеристики погрешности (симметричная интервальная оценка) и соответствующее результату измерений $X_д$ содержания определяемого компонента в пробе с добавкой при вероятности 0,95;

$U_{X_д,л}$ — значение расширенной неопределенности результата измерений $X_д$ при определенном коэффициенте охвата, установленное при реализации методики в лаборатории;

$C_д$ — значение величины добавки, охарактеризованное в единицах измеряемой по методике величины.

Результат контрольной процедуры считают удовлетворительным, если выполняется условие

$$| K_к | \le K. \quad (6)$$

5.13 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием контрольной методики

5.13.1 Проверка пригодности реактива к применению способом ВЛКТ с использованием контрольной методики может быть проведена в том случае, если в лаборатории наряду с методикой, предусматривающей применение реактива с истекшим сроком хранения, используют методику, имеющую такое же аналитическое назначение, но не требующую применения проверяемого реактива (контрольная методика). При проверке пригодности реактива к применению с использованием контрольной методики проводят сравнение результатов измерений определяемого показателя для проб вещества (материала), продукции, объекта окружающей (природной) среды, являющихся объектами измерений по каждой из методик.

5.13.2 Показатель точности результатов измерений, установленный в лаборатории для контрольной методики, формируется за счет показателя внутрилабораторной прецизионности, который в свою очередь не превышает показателя внутрилабораторной прецизионности результатов измерений, получаемых по контролируемой методике. Если в лаборатории используют несколько методик, предназначенных для измерений определяемого показателя и не предусматривающих применение проверяемого реактива, в качестве контрольной выбирают методику с наилучшей точностью измерений.

5.13.3 При проведении измерений по контрольной методике используют прочие реактивы в пределах срока хранения (гарантийного или установленного в данной лаборатории по результатам проведенной ранее проверки пригодности к применению).

5.13.4 Значение определяемого показателя для объекта измерений должно находиться в диапазоне измерений обеих методик. Число проб с различными значениями определяемого показателя, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от рабочего диапазона измерений для методики, предусматривающей использование реактива или совокупности методик с учетом 5.8.

Примечание — Как правило, при проверке пригодности реактива к применению используют не менее трех проб со значениями определяемого показателя вблизи начала, середины и конца диапазона измерений по методике (или совокупности методик), предусматривающей применение реактива. Число ОК может быть сокращено, если область значений определяемого показателя в границах рабочего диапазона измерений для методики или совокупности методик составляет не более одного порядка.

5.13.5 По результатам измерений определяемого показателя для каждой пробы X и $X_к$, полученным соответственно по методике с использованием проверяемого реактива и по контрольной методике, рассчитывают результат контрольной процедуры $К_к$ и норматив контроля K по формулам:

$$K_к = X - X_к; \quad (7)$$

$$K = \sqrt{\Delta^2_{X,л} + \Delta^2_{X_к,л}} \text{ или } K = \sqrt{U^2_{X,л} + U^2_{X_к,л}}, \quad (8)$$

где $\Delta_{X,л}$ — значение показателя точности результатов измерений, установленное в лаборатории в виде характеристики погрешности (симметричная интервальная оценка) и соответствующее результату измерений определяемого показателя по методике с использованием проверяемого реактива при вероятности 0,95;

$\Delta_{X_к,л}$ — значение показателя точности результатов измерений, установленное в лаборатории для контрольной методики в виде характеристики погрешности (симметричная интервальная оценка) и соответствующее результату измерений определяемого показателя по контрольной методике при вероятности 0,95;

$U_{X,л}$ — по 5.11.4;

$U_{X_к,л}$ — значение расширенной неопределенности результата измерений $X_к$ при определенном коэффициенте охвата, установленное при реализации контрольной методики в лаборатории.

Результат контрольной процедуры считают удовлетворительным, если выполняется условие

$$| K_к | \le K. \qquad (9)$$

5.14 Реактив признают пригодным к применению в лаборатории для выполнения измерений по методике (группе методик), если из общего числа контрольных процедур, выполненных для оценки пригодности реактива (в том числе, в рамках текущего контроля качества результатов измерений) не более, чем для одной контрольной процедуры результат признан неудовлетворительным.

Если число контрольных процедур, результаты которых признаны неудовлетворительными, оказалось больше одного, дальнейшие контрольные измерения не проводят, реактив признают непригодным для выполнения измерений по методике (группе методик) в лаборатории

5.15 Результаты проверки пригодности реактивов к применению регистрируют в специальном журнале, пример заполнения которого приведен в приложении Б. Учет прошедших проверку пригодности к применению в лаборатории реактивов ведут в порядке, установленном в лаборатории.

5.16 На упаковку с реактивом, прошедшим проверку пригодности к применению, наклеивают дополнительную этикетку с указанием нового срока хранения.

5.17 Использование реактива, признанного пригодным к применению способом ВЛКТ, прекращают при получении неудовлетворительных результатов внешнего или внутрилабораторного контроля точности, если в рамках проведенного анализа причин установлено, что причиной этого является плохое качество реактива.

Приложение А
(рекомендуемое)

Использование вероятностного подхода для проверки пригодности реактивов к применению

А.1 Лаборатория задает требуемую вероятность пригодности реактива к применению из ряда 0,9; 0,95; 0,99. Значение 0,9 целесообразно использовать при измерениях показателей состава (свойств) объектов окружающей (природной) среды, 0,95 — веществ, материалов, продукции (базовый уровень), 0,99 — веществ, материалов, продукции, качество которых серьезно влияет на безопасность и результативность экономической деятельности — аэрокосмическая промышленность, атомная промышленность и т. п.

А.2 Перед проведением контрольных измерений обеспечивают требования 5.1-5.8. В течение периода, не превышающего три месяца, проводят контрольные измерения, получают их результаты и формируют результаты контрольных процедур по выбранному согласно 5.9 методу. Требуемое число контрольных процедур не менее K раз в течение временного периода. Число контрольных определений при получении каждого контрольного результата измерений должно соответствовать требованиям к числу параллельных определений (единичных измерений в условиях повторяемости), установленных методикой.

А.3 В случае применения трех методик для проверки пригодности реактива к применению согласно 5.5 для методики А контрольную процедуру повторяют не менее $K_А$ раз, для методик Б и В — не менее $K_Б$ и $K_В$ раз в течение временного периода. Число контрольных определений при получении каждого контрольного результата измерений должно соответствовать требованиям к числу параллельных определений (единичных измерений в условиях повторяемости), установленных соответствующей методикой.

А.4 Значения K, $K_А$, $K_Б$, $K_В$ приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 — Требования к числу контрольных процедур и числу удовлетворительных/неудовлетворительных результатов контрольных процедур в зависимости от заданной вероятности пригодности реактива к применению из ряда 0,9; 0,95; 0,99.

Вероятность	K	$K_А$	$K_Б$	$K_В$	L	M	N
0,9	10	8	1	1	9	> 2	2
0,95	20	16	2	2	19	> 2	2
0,99	100	80	10	10	99	> 2	2

А.5 В качестве результатов контрольных измерений и процедур возможно использовать результаты текущего внутрилабораторного контроля качества результатов измерений, полученных для методик, определенных согласно 5.1-5.5. Посредством проведенных процедур текущего внутрилабораторного контроля качества допустимо обеспечить не более половины от общего числа результатов контрольных процедур K, остальные результаты контрольных процедур получают в рамках специального эксперимента по выбранному согласно 5.9 методу. Целесообразно использовать результаты контрольных процедур, полученных при:

- оперативном контроле процедуры измерений с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением ОК по РМГ 76—2014 (подраздел 5.5), с применением метода добавок по РМГ 76—2014 (подраздел 5.7), с применением контрольной методики по РМГ 76—2014 (подраздел 5.10) применительно к каждой серии рабочих проб;
- контроле стабильности результатов измерений с применением стандартизованной контрольной карты Шухарта (ККШ) для контроля точности. Требования к стандартизованной ККШ приведены в РМГ 76, ГОСТ ИСО 5725-6 и [4][1)].

Используемые результаты текущего внутрилабораторного контроля качества результатов измерений должны находиться в периоде, не превышающем три месяца.

А.6 С заданной вероятностью реактив признают пригодным к применению в лаборатории для выполнения измерений по методике (группе методик), если из общего числа контрольных процедур для L контрольных процедур результат признан удовлетворительным.

С заданной вероятностью реактив признают непригодным для выполнения измерений по методике (группе методик) в лаборатории, если для M контрольных процедур результат признан неудовлетворительным. При достижении значения M проверку пригодности реактива способом ВЛКТ целесообразно не продолжать.

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 «Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта».

Если число контрольных процедур, для которых результат признан неудовлетворительным, равно N, пригодность реактива признается сомнительной. В этом случае целесообразно отказаться от использования реактива или провести дополнительную проверку пригодности реактива к применению путем проверки соответствия реактива требованиям, установленным техническими условиями (спецификацией) на реактив, с применением методов испытаний, применяемых для контроля качества реактивов при выпуске из производства.

Значения L, M, N приведены в таблице А.1.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Пример регистрации результатов проверки пригодности реактивов к применению способом внутрилабораторного контроля точности с использованием метода добавок

Лаборатория _____
наименование лаборатории

Наименование и квалификация реактива; документ, устанавливающий показатели качества реактива; гарантийный срок хранения; дата окончания срока хранения	Документ на методику измерений; объект измерений; определяемый показатель; назначение реактива	Рабочий диапазон измерений определяемого показателя, единица величины	Вещество, используемое для добавки	Дата проведения измерений	Исполнитель	С — специальный эксперимент; Т — текущий внутрилабораторный контроль	Величина добавки	Результат измерений определяемого показателя в исходной пробе, X	Результат измерений определяемого показателя в пробе с добавкой, $X_д$	Результат контрольной процедуры, $K_к$	Норматив контроля K	Вывод по результатам проверки (удовл. «+»; неудовл. «–»)	Заключение по результатам проверки
Натрий салицилово-кислый, ч.д.а. (puriss p.a.), имп.; спецификация изготовителя SigmaAldrich для продукта № 31493; Гарантийный срок хранения — 24 месяца; до декабря 2016 г.	ГОСТ 33045—2014 «Вода. Методы определения азотсодержащих веществ» Метод Д; Природная вода; Массовая концентрация нитрат-ионов; Комплексообразователь — участвует в образовании соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет	от 0,1 до 20 включ., мг/дм^3	Раствор калия азотнокислого по ГОСТ 4217—77, ч.д.а.	14.11.2016	Иванова	С	0,50	0,51	1,1	0,09	0,24	+	Реактив пригоден к применению при определении массовой концентрации нитрат-ионов по ГОСТ 33045—2014 (метод Д); Срок хранения реактива, установленный лабораторией — 12 месяцев; до декабря 2017 г.
					Петрова	Т	0,50	0,50	1,0	0,00	0,22	+	
				15.11.2016	»	С	0,50	0,52	1,1	0,08	0,24	+	
						Т	0,50	0,51	1,0	– 0,01	0,22	+	
				16.11.2016	»	С	1,5	1,5	3,1	0,1	0,6	+	
						Т	1,5	1,5	3,0	0,0	0,5	+	
				17.11.2016	»	С	1,5	1,5	2,9	– 0,1	0,5	+	
						Т	1,5	1,5	3,0	0,0	0,5	+	
				21.11.2016	»	С	2,5	2,5	5,0	0,0	0,8	+	
						Т	2,5	2,5	5,1	0,1	0,9	+	
				24.11.2016	»	С	2,5	2,5	5,0	0,0	0,8	+	
						Т	2,5	2,5	5,0	0,0	0,8	+	

Руководитель лаборатории _____
подпись инициалы, фамилия

Библиография

[1] ПНД Ф 12.10.1—2000 Методические рекомендации по проверке качества химических реактивов, используемых при выполнении количественного химического анализа

[2] ISO 21748:2017[1)] Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
(Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений)

[3] ISO 11352:2012 Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data
(Качество воды. Оценка неопределенности измерения, основанная на валидации и данных контроля качества)

[4] ISO 7870-2:2013[2)] Control charts — Part 2: Shewhart control charts
(Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта)

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 21748—2012 «Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 «Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта».

УДК 543-4:54:006.354 МКС 17.020

Ключевые слова: реактив, срок хранения, гарантийный срок хранения, пригодность реактива к применению, внутрилабораторный контроль, контроль точности измерений, методика измерений, образец для контроля

БЗ 5—2019/60

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 15.07.2019. Подписано в печать 22.07.2019. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68. Тираж 45 экз. Зак. 387

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru