СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ

ВНУТРЕННИЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПРАВИЛЬНОСТИ И ПРЕЦИЗИОННОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ВИМС)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ Беренштейн Л.Е., Масалович Н.С., Гречишникова Г.Н., Тайчикова Л.И.

3 ВНЕСЕН Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) (протокол № 88 от 16 ноября 2004 г.)

4 УТВЕРЖДЕН Федеральным научно-методическим центром лабораторных исследований и сертификации минерального сырья "ВИМС"

Руководитель Федерального научно-методического центра лабораторных исследований и сертификации минерального сырья "ВИМС" Г.В.Остроумов

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН Реестр НД МПР РФ № ОСТ 41-08-214-04

6 ВВОДИТСЯ Вводится с «01» июня 2005 г. взамен ОСТ 41-08-214-82 «Управление качеством аналитической работы. Оперативный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья» и МУ № 80 «Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости и точности результатов количественного химического анализа».

Содержание

1	Область применения	4
2	Нормативные ссылки	4
3	Определения	6
4	Общие положения	9
5	Внутренний оперативный контроль (ВОК) прецизионности и точности	12
6	Внутренний приемочный контроль (ВПК) качества результатов анализа отдельной партии проб	25
7	Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт	33
8	Контроль стабильности результатов измерений в пределах лаборатории по количественному признаку	48

Приложение А	Термины и понятия, применяемые в настоящем стандарте и их пояснения	52
Приложение Б	Условные обозначения	56
Приложение В	Допустимые средние квадратические отклонения ($\sigma_{Д,r}(\Delta)$) относительной погрешности результатов анализа, выполняемого методами III категории точности, % отн.	58
Приложение Г	Форма журнала внутреннего контроля прецизионности результатов КХА	76
Приложение Д	Форма регистрации результатов контроля во время проверки подконтрольности процедуры выполнения КХА с использованием СО (АС)	77
Приложение Е	Внутренний оперативный и статистический контроль результатов с помощью контрольного набора двух СО (или двух АС, или СО и АС)	78
Приложение Ж	Математико-статистические таблицы	91

УДК

СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

Управление качеством аналитических работ

Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа

Взамен ОСТ 41-08-214-82 и МУ № 80-1999 год
Дата введения 2005 г. июнь 01
(месяц) (число)

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает порядок выполнения и содержание работ по внутреннему лабораторному контролю показателей качества (прецизионности, правильности и точности) результатов количественного химического анализа (далее КХА) минерального сырья (горных пород, минералов), твердых негорючих полезных ископаемых и продуктов их переработки.

Стандарт предназначен к применению в лабораториях Министерства Природных Ресурсов Российской Федерации и других ведомствах, осуществляющих поисково-разведочные работы, добычу и переработку минерального сырья, а также изучение объектов окружающей среды.

2 Нормативные ссылки

2.1 Настоящий стандарт разработан на основе следующих нормативных документов:

ОСТ 41-08-214-82	УКАР. Оперативный лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья.
ОСТ 41-08-205-99	УКАР. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение.
ОСТ 41-08-265-04	УКАР. Статистический контроль прецизионности, правильности и точности результатов количественного химического анализа.

ОСТ 41-08-212-82	УКАР. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов.
МУ № 80-99	УКАР. Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости и точности результатов количественного химического анализа.

2.2. В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть I. Основные положения и определения.
ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5.Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.
ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.
ГОСТ Р 50779.40-96	Статистические методы. Контрольные карты. Общее руководство и введение.
ГОСТ Р 50779.42-99	Статистические методы. Контрольные карты Шухарта.
ГОСТ 18242-72	ГСИ. Качество продукции. Статистический приемочный контроль по альтернативному признаку. Одноступенчатые и двухступенчатые корректируемые планы контроля.

МИ 1317-86	ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.
РМГ 60-2003	ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
МИ 2335-2003	ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
МИ 2336-2002	ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.
МИ 2552-99	ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности».
ИСО МЭК-1996	Общий словарь.

3 Определения

3.1 В настоящем стандарте применяют термины с определениями, представленные в ГОСТ Р ИСО 5725-1, МИ 2335, МИ 2336.

Термины с определениями показателей качества измерений, их статистических оценок, видов контроля и условные обозначения, используемые в настоящем стандарте, приведены в приложениях А, Б соответственно.

3.2 **Количественный химический анализ пробы вещества (материала), количественный химический анализ, анализ**: экспериментальное количественное определение содержания (массовой концентрации, массовой доли, объемной доли и т.д.) одного или ряда компонентов состава пробы химическими, физико-химическими, физическими методами [МИ 2336].

3.3 **Методика количественного химического анализа, методика анализа**: совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа (далее – результатов анализа) с установленными характеристиками погрешности (или неопределенности) [МИ 2336].

3.4 **Результат измерений**: значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.5 **Результат единичного анализа (определения):** значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученного при однократной реализации процедуры анализа [МИ 2335].

Примечание – Термин «результат единичного анализа» соответствует термину «результат измерений».

3.6 **Результат контрольного определения**: результат единичного определения, выполненного для целей контроля [МИ 2335].

3.7 **Результат контрольного измерения:** среднее арифметическое результатов контрольных определений [МИ 2335].

Примечание – Если методикой не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения.

3.8 **Принятое опорное значение**: значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения, теоретическое или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.9 **Базовый элемент (ячейка) в эксперименте по оценке прецизионности**: совокупность результатов испытаний на одном уровне, полученных одной лабораторией [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

В отечественных документах используется термин «общее среднее значение совокупности результатов испытаний, полученных одной лабораторией на одном и том же образце в ходе проведения эксперимента».

3.10 **Уровень испытаний в эксперименте по оценке прецизионности**: общее среднее значение результатов испытаний, полученных от всех лабораторий для одного конкретного испытуемого материала или образца [ГОСТ Р ИСО 5725-1].

В отечественных документах используется термин «общее среднее значение результатов испытаний конкретного образца».

3.11 **Совместный оценочный эксперимент**: межлабораторный эксперимент, в котором показатели работы каждой лаборатории оценивают в условиях применения одного и того же стандартного метода измерений на идентичном материале [ГОСТ Р ИСО 5725-1] .

3.12 **Межметодический эксперимент**: эксперимент, в котором показатели работы лаборатории оценивают в условиях применения различных методов измерений на идентичном материале.

3.13 **Показатели точности, правильности, прецизионности методики анализа**: приписанные характеристики погрешности анализа (методики анализа) и ее составляющих [МИ 2336].

Примечания:

1 Приписанные характеристики погрешности характеризуют гарантируемую точность методики анализа.

2 Эквивалентом приписанной характеристики погрешности по МИ 1317 является неопределенность. Неопределенность – это параметр, связанный с результатом измерения (в данном случае – анализа) и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Способы выражения и методы оценки неопределенности даны в МИ 2552.

3.14 **Погрешность результата анализа (результата единичного анализа):** отклонение результата анализа (результата единичного анализа), полученного по аттестованной методике, от истинного (или в его отсутствии принятого опорного) значения измеряемой характеристики [МИ 2336].

3.15 **Систематическая погрешность методики анализа:** разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику, и истинным или опорным [МИ 2336].

3.16 **Лабораторная составляющая систематической погрешности:** разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории при реализации методики анализа, и математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.17 **Случайная погрешность результата анализа (результата единичного анализа):** составляющая погрешности результата анализа (результата единичного анализа), изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) при повторных измерениях одной и той же величины по аттестованной методике [МИ 2336].

3.18 **Нормы характеристик погрешности анализа, нормы погрешности:** значения характеристики погрешности результатов анализа, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых [МИ 2336].

3.19 **Норматив контроля:** численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям [МИ 2336].

3.20 **Предел повторяемости или внутрилабораторной прецизионности:** допускаемое для принятой вероятности P абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим результатами в выборке из n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, или внутрилабораторной прецизионности, соответственно [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.21 **Предел воспроизводимости:** допускаемое для принятой вероятности P абсолютное расхождение между двумя результатами анализа (результатами единичного анализа), полученными в условиях воспроизводимости [ГОСТ Р ИСО 5725-1]. По сути это доверительный интервал для единичных расхождений, то же в п.3.20.

3.22 **Предел точности:** границы интервала, в котором находится погрешность измерений для принятой вероятности P [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.23 **Совместимость (приемлемость) результатов измерений (согласующиеся результаты):** принадлежность двух (n) измерений к одной генеральной совокупности с параметрами M (математическое ожидание среднего значения) и стандартным отклонением (СКО) повторяемости или внутрилабораторной прецизионности (в условиях одной лаборатории), или СКО воспроизводимости при проверке совместимости результатов в двух лабораториях [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

3.24 **Стабильность результатов измерений:** постоянство показателей правильности и прецизионности на требуемом уровне в течение длительного периода времени [с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1].

Примечание – При выполнении контроля приемлемости и/или стабильности результатов измерений в качестве нормативов контроля, в основном, используют доверительные пределы контролируемого показателя качества. В некоторых случаях нормативы контроля могут быть установлены заказчиком.

4 Общие положения

4.1 Методы внутреннего лабораторного контроля, изложенные в настоящем стандарте, предназначены для оценки качества результатов КХА, получаемых в лаборатории в процессе текущих измерений методами I-IV категории точности (ОСТ 41-08-212-04).

4.2 Внутренний лабораторный контроль (далее ВЛК) проводят с целью обеспечения гарантируемой (требуемой) точности результатов КХА на основе признания соответствия прецизионности, правильности и точности анализов, выполняемых для целей контроля, установленным нормативам.

4.3 Система ВЛК может предусматривать приведенные ниже (п.4.3.1 и п.4.3.2) виды контроля и формы их реализации.

4.3.1 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях как одной, так и в разных лабораториях и/или с использованием независимого метода анализа. Элементами контроля являются:

- внутренний оперативный контроль (далее ВОК) прецизионности и точности, который включает в себя открытый и независимый (закрытый) контроль;

- внутренний приемочный контроль (далее ВПК) качества результатов анализа отдельной партии проб, далее - приемочный контроль партии.

4.3.2 Проверка стабильности результатов измерений внутри лаборатории. Элементами контроля являются:

- контроль динамики изменений показателей качества с использованием контрольных карт;

- периодическая (квартал, полгода, год) оценка характеристик внутрилабораторной прецизионности и правильности анализа по данным ВПК и ВОК и проверка их соответствия допустимым (приписанным) погрешностям анализа (внутренний статистический контроль – далее ВСК) по количественному признаку.

4.4 При выполнении ВЛК прецизионности, правильности и точности результатов КХА в качестве средств контроля используют:

- рабочие пробы;

- образцы для контроля (ОК): стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС);

- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

- другие методики КХА с установленными характеристиками погрешности.

4.5 ВОК выполняет функции предупредительного контроля и его осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве анализа и принятия оперативных мер в случае грубого нарушения аналитического процесса.

4.6 Исполнитель анализов осуществляет ВОК с целью проверки качества своей работы по результатам анализа рабочих проб (прецизионности и повторяемости) и контрольных образцов (точности), содержание контролируемого компонента в которых исполнителю известно (открытый контроль).

4.7 Руководитель лаборатории (группа контроля) осуществляет контроль качества результатов КХА, используя алгоритмы ВОК и ВПК с целью оперативной проверки качества анализа отдельной партии проб. Контрольные пробы, обязательно в зашифрованном виде (независимый, закрытый контроль), включают в контролируемую партию проб (один и тот же исполнитель) или передают другому исполнителю.

4.8 Распространение выводов ВОК, предусматривающего, как правило, оценку качества контрольных измерений двух-трех проб, на результаты КХА других проб. возможно, если они выполнены одновременно с контрольными измерениями или за период, в течение которого условия проведения КХА стабильны (одни и те же реактивы и т.д.).

Следует иметь в виду, что на основе результатов ВОК можно только сделать заключение, что нет оснований (при соблюдении нормативов контроля) или есть основания (при нарушении нормативов контроля) говорить о грубом нарушении аналитического процесса.

Заключение о принятии (или забраковании) отдельной партии может быть принято только при выполнении внутреннего контроля, основанного на планах приемочного контроля партии (ВПК).

4.9 ВПК выполняет функции приемочного контроля для случая, когда проводится анализ отдельной партии. Его осуществляют с целью принятия решения о годности или забраковании этой партии, иначе, о том, отвечает ли качество результатов анализа партии проб установленным нормативам и является ли приемлемым, с точки зрения заказчика, процент брака.

4.10 ВПК основан на выборочных методах статистического контроля, позволяющих еще до его проведения установить объем контрольной выборки, т.е. число шифруемых проб, и оценить риск лаборатории (и заказчика) при принятии решения относительно данной партии.

4.11 Руководитель лаборатории (группа контроля), используя алгоритмы ВПК, может достаточно оперативно получить представление о качестве анализа всей партии проб ненамного хуже, чем при 100%-ном контроле.

4.12 Результаты анализа партии проб могут быть выданы заказчику только после выполнения независимого (закрытого) контроля и только в случае, если заключение о качестве анализов положительно.

В лабораториях МПР России выполнение ВПК внутрилабораторной прецизионности является обязательным. При оценке точности результатов, по возможности, организуют ВПК с применением независимой методики. Если этот вид контроля не реализован, следует обязательно выполнять закрытый ВОК точности по контрольным образцам, подшифрованным к партии (не менее трех) или методом добавок. Эти способы дополняют друг друга и, в данном случае, их целесообразно применять одновременно.

Примечание – Результаты контрольных измерений, полученные при выполнении ВОК и ВПК могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа по п. 4.3.2.

4.13 Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

4.14 Организация и проведение работ по контролю стабильности результатов анализа подлежат планированию и включению в перечень плановых работ лаборатории. Указанные функции выполняет руководитель лаборатории или лицо, которое несет ответственность за внедрение системы качества лаборатории и ее постоянное функционирование.

Примечание - В настоящем стандарте не рассматриваются методы внутреннего статистического контроля (ВСК) по количественному признаку, целью которого является оценка реального качества КХА, выполненного в лаборатории за тот или иной период контроля (см. ОСТ 41-08-265-04).

4.15 Процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при реализации методик в лаборатории, процедуры организации, реализуемые элементы, формы и алгоритмы проведения внутреннего контроля являются составной частью системы качества лаборатории, документально оформляемой в виде «Руководства по качеству» лаборатории с учетом требований ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

5 Внутренний оперативный контроль (ВОК) прецизионности и точности

5.1 ВОК прецизионности и точности (расхождения n измерений или отклонения результата анализа от опорного) осуществляют путем оценки соответствия результата контрольной процедуры нормативу, установленному для соответствующего алгоритма контроля.

5.2 Если абсолютное расхождение превышает соответствующий предел (дефектные или бракованные результаты), то разность должна рассматриваться в качестве подозрительной, и, следовательно, измерения, которые в результате дали эту разность, должны подлежать дополнительному изучению.

5.3 Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности

5.3.1 Оперативный контроль проводят с использованием рабочих проб при вариации различных факторов (время, исполнитель и т.д.).

5.3.2 Оперативный контроль осуществляют путем сравнения результата контрольной процедуры D_K, равного расхождению двух независимых результатов измерений (основного C_p и контрольного –

$C_к$) содержания компонента в одной и той же пробе, с нормативом оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности – D.

5.3.3 Прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_K = |C_p - C_к| \le D \qquad (1)$$

и неудовлетворительной, если: $D_K > D$.

5.3.4 Величину относительного расхождения между основными и контрольными результатами (в процентах) рассчитывают по формуле:

$$D_{K,r} = \frac{2 \cdot |C_p - C_к| \cdot 100}{(C_p + C_к)}, \qquad (2)$$

где $D_{K,r}$ – рассчитанное относительное расхождение, %.

В этом случае условие (1) принимает вид: $D_{K,r} \le D_r$.

5.3.5 При превышении норматива оперативного контроля эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

5.3.6 Распространение выводов ВОК на результаты измерений рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, ограничено. Возможно только сделать заключение о том, что нет оснований (при $D_K \le D$) или есть основания (при $D_K > D$) говорить о грубых нарушениях процедуры анализа в этот период (см. п.п. 4.5, 4.8).

5.3.7 Норматив рассчитывают по формуле:

$$D_n = Q(P,n) \cdot \sigma_{вт}, \qquad (3)$$

$$D_2 = 2{,}33 \cdot \sigma_{вт}, \text{ при } n=2 \text{ и } P = 0{,}90 \text{ (далее } D\text{)},$$

где $\sigma_{вт}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{I(TO)}$ - по ГОСТ Р ИСО 5725-6);

n - число измерений одной и той же пробы;

$Q(P,n)$ - рассчитан исходя из предположения нормального распределения случайной составляющей погрешности.

5.4 Алгоритм проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

5.4.1 Контроль осуществляют на рабочих пробах в условиях получения результатов измерений двумя лабораториями. Статистическая проверка основывается на стандартном отклонении воспроизводимости.

Пробы (образцы) для выполнения измерений должны быть идентичными, другими словами, лабораториями должны использоваться пробы, прошедшие полностью все стадии подготовки.

5.4.2 Проверку совместимости результатов измерений для двух лабораторий в случае, когда каждая лаборатория получила только один результат измерений, проводят путем сравнения абсолютного расхождения между двумя результатами измерений с пределом воспроизводимости - D_m. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает D_m, эти результаты измерений считают согласующимися, и в качестве окончательного результата может использоваться их среднее арифметическое значение.

Если предел воспроизводимости D_m превышен, необходимо выяснить, обусловлено ли расхождение в результатах низкой прецизионностью метода измерений и/или различием в испытуемых пробах (образцах). Для проверки внутрилабораторной прецизионности каждая из лабораторий должна следовать процедурам, описанным в п. 5.3.

5.4.3 Норматив оперативного контроля воспроизводимости рассчитывают по формуле:

$$D_m = Q(P,m)\cdot\sigma_R,$$

(R - по ГОСТ Р ИСО 5725-6);

где σ_R или $\sigma(\Delta)$ - СКО прецизионности (характеристика случайной составляющей погрешности) методики испытаний.

$$D_2 = 2{,}8\cdot\sigma_R \text{ при } m=2,\ P=0{,}95 \text{ (далее } D\text{).} \qquad (4)$$

Коэффициент $Q(P,m)$ рассчитан исходя из предположения нормального распределения случайной составляющей погрешности.

5.5 Алгоритм проведения оперативного контроля повторяемости (сходимости)

5.5.1 Оперативный контроль повторяемости результатов испытаний проб проводят при получении каждого результата испытаний, предусматривающего проведение параллельных определений.

5.5.2 Контроль проводят путем сравнения расхождения двух результатов параллельных определений (C_1, C_2) при испытании пробы с нормативом оперативного контроля повторяемости - d_n (r - по ГОСТ Р ИСО 5725-6).

Повторяемость результатов принимают удовлетворительной, если

$$d_k = |C_1 - C_2| \le d_n, \quad (5)$$

$$d_2 = 2{,}77 \cdot \sigma_{cx}, \text{ при } n = 2,\ P = 0{,}95, \quad (6)$$

где d_2 - норматив повторяемости (далее *d*);

σ_{cx} - СКО повторяемости (σ_r по ГОСТ Р ИСО 5725-6)

5.5.3 Если $d_k \le d$, то повторяемость результатов параллельных определений признают удовлетворительной и по ним вычисляют результат измерения содержания компонента в рабочей пробе (или при контрольном измерении).

5.5.4 При превышении норматива d эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и устраняют их.

Примечание – Если проведение параллельных определений в МКХА не предусмотрено и СКО повторяемости неизвестно, этот вид контроля проводят только при необходимости. Норматив контроля повторяемости d принимают равным $0{,}5 \cdot D$ (формула 3).

5.6 Расчет нормативов контроля, в том числе при проверке лаборатории на качество проведения испытаний, основан на использовании показателей качества методик анализа, используемых в лаборатории.

5.6.1 Значения погрешности МКХА и/или нормативов ВОК обычно приведены в инструкциях в абсолютной или в относительной формах. Результаты контрольной процедуры (расхождение при оценке прецизионности) должны быть выражены в этих же единицах. Для методов III категории точности по классификации, принятой в отрасли, допустимые значения СКО относительной погрешности $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ приведены в Приложении В, таблица В. 1.

5.6.2 Значения $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ регламентированы ОСТ 41-08-212-04 и являются едиными для внутрилабораторной и межлабораторной погрешностей при незначимости систематического отклонения на фоне допустимого СКО. Выполнение этих требований является обязательным

при аттестации МКХА (ОСТ 41-08-205-04) и выполнении массовых анализов, используемых при подсчете запасов, что обеспечивает правильность анализа и согласованность результатов, полученных в разных лабораториях.

Значение $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ зависит от категории точности анализа контролируемой методики и рассматриваемого диапазона измерений.

5.6.3 Для методов III категории точности нормативы оперативного контроля (D, D_r) в абсолютной и в относительных формах, соответственно, рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (п. 5.3), $P = 0{,}90$:

$$D = 2{,}33 \cdot \sigma_{Д}(\Delta),\ D_r = 2{,}33 \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta); \qquad (7)$$

- при проведении внешнего контроля (другая лаборатория, п. 5.4), $P = 0{,}95$:

$$D = 2{,}77 \cdot \sigma_{Д}(\Delta),\ D_r = 2{,}77 \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta), \qquad (8)$$

где $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ - допустимое среднее квадратическое отклонение относительной погрешности, характеризующее гарантируемую точность результатов анализа, выполненных по контролируемой методике, % отн.;

$\sigma_{Д}(\Delta) = 0{,}01 \cdot C \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta)$ - допустимое СКО абсолютной погрешности, соответствующее среднему содержанию компонента в рабочей пробе, $\overline{C} = \frac{C_p + C_к}{2}$.

Значения D_r ($P = 0{,}90$) приведены в таблице В. 2 Приложения В. Выбор значения D_r проводят по значению $\overline{C} = \frac{C_p + C_к}{2}$.

При применении методов анализа других категорий точности допустимые расхождения D_r умножают на коэффициент θ (таблица в ОСТ 41-08-212-04).

5.6.4 Величины D_r едины для всех методов анализа и применяются без интерполяции в фиксированном диапазоне содержаний. При попадании результатов в соседние диапазоны величину допуска считают по большему результату.

5.6.5 При измерении таких содержаний, для которых в таблице В. 2 Приложения В не имеется допуска, можно пользоваться ближайшим крайним значением допуска.

Величину рассчитанного расхождения $D_{K,r}$ (формула 2) для соответствующего диапазона содержаний сопоставляют с величиной допустимого расхождения D_r.

Пример. В условиях внутрилабораторной прецизионности получены результаты измерения оксида алюминия 35,0 % и 34,0 %, расходящиеся на величину $D_{K,r} = 2{,}9\%$. По таблице В. 2 Приложения В в диапазоне 30,0 – 39,9 % находят допуск $D_r = 4{,}9\%$. Так как $D_{K,r} < D_r$, прецизионность контрольных измерений удовлетворительна.

5.7 Алгоритм проведения оперативного контроля точности (погрешности) КХА с использованием образцов для контроля

5.7.1 Образцами для контроля (ОК) точности являются стандартные образцы (ГСО, ОСО, СОП) или аттестованные смеси.

5.7.2 При выборе СО самое пристальное внимание уделяется соответствию матрицы СО, которая должна быть близка к матрице контролируемых проб, по крайней мере с меньшей концентрацией компонентов, мешающих анализу.

5.7.3 При выборе СО и АС с целью оперативного контроля точности результатов анализа необходимо учитывать погрешности их аттестации. При прочих равных условиях выбирается СО с минимальной погрешностью аттестации ($\Delta_{AT,r} < \frac{1}{3} \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta)$).

5.7.4 Необходимо также учитывать свойства и параметры контролируемого метода. В частности, для исключения искажений результатов контроля в области, близкой к пределу обнаружения, содержания в СО (или АС) должны быть не менее чем в 10 раз больше предела обнаружения компонента данным методом.

5.7.5 При выполнении независимого (закрытого) ВОК точности с использованием образцов для контроля число зашифрованных СО (АС), включенных в партию, должно быть не менее двух с содержанием измеряемого компонента, соответствующим началу и концу измеряемого диапазона. При открытом контроле выбор СО (АС) определяет сам исполнитель.

Пример. Партия рабочих проб включает N=20 проб. Диапазон содержания бериллия от 1 до 100 мг/кг включительно.

Для проведения независимого (закрытого) ВОК точности руководитель лаборатории (группа контроля) подшифровывает к партии минимум два СО (или АС), соответствующих началу (1 мг/кг) и концу (100 мг/кг) диапазона содержаний.

5.7.6 Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля – C и его аттестованным значением – C_0, с нормативом оперативного контроля точности – K.

5.7.7 Точность контрольного измерения – C, признают удовлетворительной, если:

$$|K_K| \le K, \qquad (9)$$

где $K_K = C - C_0$, и неудовлетворительной, если $|K_K| > K$.

5.7.8 Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ($P = 0{,}90$):

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta; \qquad (10)$$

- при проведении внешнего контроля ($P = 0{,}95$):

$$K = \Delta, \qquad (11)$$

где $\Delta = 1{,}96 \cdot \sigma_Д(\Delta)$ - характеристика погрешности контролируемой методики без учета знака, (границы интервала (Δ_B, Δ_H) в котором находится погрешность измерений при $P = 0{,}95$, $\Delta_B = |\Delta_H| = \Delta$;

$\sigma_Д(\Delta)$ - допустимое СКО абсолютной погрешности, соответствующее содержанию компонента в образце для контроля ($C = C_0$), равное $0{,}01 \cdot C \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta)$;

$\sigma_{Д,r}(\Delta)$ - допустимое СКО относительной погрешности, % отн.

В относительной форме нормативы контроля погрешности вычисляют по формулам:

$$K_r = 0{,}84 \cdot \Delta_r, \text{ при } P = 0{,}90; \quad (12)$$

$$K_r = \Delta_r = 1{,}96 \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta), \text{ при } P = 0{,}95. \quad (13)$$

В этом случае условие (9) принимает вид:

$$\left|K_{K,r}\right| \le K_r, \quad (14)$$

где $K_{K,r} = \dfrac{C - C_0}{C_0} \cdot 100.$

Значения норматива ВОК точности обычно приведены в инструкции или рассчитываются по формулам (10-13). Значения $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ для методов III категории точности приведены в таблице В. 1 Приложения В.

Выбор K проводят по значениям C_0

5.7.9 При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

5.7.10 Распространение выводов ВОК, основанных на контрольных измерениях 2-3-х стандартных образцов, на результаты анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиями проведения контрольного измерения, ограничено. Возможно только сделать заключение о том, что нет оснований (в случае соблюдения нормативов $K_K \le K$) или есть основание (при $K_K > K$) говорить о грубых нарушениях процедуры анализа в этот период (см. п.п. 4.5, 4.8). Достаточно обоснованное заключение о точности анализа можно сделать только на основе статистического контроля точности на основании не менее 15-20 контрольных измерений стандартных образцов или по результатам ВПК с применением независимой методики (п. 5.10).

Пример. Необходимо рассчитать нормативы контроля измерений массовой доли валового содержания бериллия флуориметрическим методом с морином. При аттестации МКХА установлена III категория точности анализа, т.е. в диапазоне измерений от 1 до 50 мг/кг включительно, допустимое СКО относительной погрешности составляет $\sigma_{Д,r}(\Delta) = 30\%\,отн.$ В диапазоне свыше 50 до 100 мг/кг включительно - $\sigma_{Д,r}(\Delta) = 27\%\,отн.$ (табл. В. 1, Приложение В).

Значения СКО абсолютной погрешности, рассчитанные по формуле: $\sigma_{Д}(\Delta) = 0{,}01 \cdot C \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta)$, равны соответственно: $\sigma_{Д1} = 0{,}30 \cdot C$; $\sigma_{Д2} = 0{,}27 \cdot C$.

Рассчитывают значения характеристики погрешности измерений Δ ($P = 0{,}95$):

в диапазоне измерений от 1 до 50 мг/кг: $\Delta = 1{,}96 \cdot \sigma_{Д}(\Delta) = 1{,}96 \cdot 0{,}3C = 0{,}59C$;

в диапазоне измерений св. 50 до 100 мг/кг: $\Delta = 1{,}96 \cdot 0{,}27C = 0{,}53C$.

Значения нормативов внутреннего оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности ($P = 0{,}90$) рассчитывают по формуле (7):

в диапазоне измерений от 1 до 50 мг/кг: $D = 2{,}33 \cdot \sigma_{Д}(\Delta) = 2{,}33 \cdot 0{,}3C = 0{,}70C$;

в диапазоне измерений св. 50 до 100 мг/кг: $D = 2{,}33 \cdot 0{,}27C = 0{,}63C$.

Значения нормативов внешнего и внутреннего контроля точности, рассчитанные по формулам (10, 11), соответственно, составляют:

в диапазоне измерений от 1 до 50 мг/кг: $K = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}84 \cdot 0{,}59C = 0{,}50C$, при $P = 0{,}90$;

$K = \Delta = 0{,}59C$, при $P = 0{,}95$;

в диапазоне измерений св. 50 до 100 мг/кг: $K = 0{,}84 \cdot \Delta = 0{,}44C$, при $P = 0{,}90$;

$K = \Delta = 0{,}53C$, при $P = 0{,}95$.

Значения нормативов контроля внутрилабораторной прецизионности (D) и точности (K) для рассмотренного примера приведены в таблицах 5.7.1 и 5.7.2.

Таблица 5.7.1

Значения норматива внутреннего оперативного контроля случайной составляющей погрешности при доверительной вероятности $P = 0,90$

Диапазон измерений бериллия, мг/кг	Норматив оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности, D, мг/кг (для двух результатов измерений, $n = 2$)
От 1 до 50 вкл.	0,70 С
Св. 50 до 100 вкл.	0,63 С

Таблица 5.7.2

Значения нормативов оперативного контроля точности (погрешности) при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Диапазон измерений бериллия, мг/кг	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, K, мг/кг ($P = 0,95$)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности, K, мг/кг ($P = 0,90$)
От 1 до 50 вкл.	0,59 С	0,50 С
Св. 50 до 100 вкл.	0,53 С	0,44 С

5.7.11 Пример регистрации результатов ВОК точности с использованием СО (АС)

Код методики	№ СО/ шифр	Определяемый компонент	Аттест. содержание, C_0, мг/кг	Результаты КХА, C мг/кг	Среднее мг/кг, $\overline{C}$	Отклонение среднего от аттестованного, K_K, мг/кг	Норматив ВОК точности (K) мг/кг* ($P = 0,90$)	Выводы по результатам контроля
332-Х	АС/1	Be	2	2,5 2,3	2,4	0,4	$K = 0,5C_0 = 0,5 \cdot 2 = 1,0$	$K_K < K$
	1713-79	Be	58	64 74	69	11	$0,44 \cdot 58 = 25,5$	$K_K < K$
	АС/2	Be	100	120 100	110	10	$0,44 \cdot 100 = 44$	$K_K < K$

* Взято из табл. 5.7.2.

Вывод: результаты контроля удовлетворительны.

5.7.12 В Приложении Е приведен графоаналитический метод проверки точности результатов КХА по результатам измерений контрольного набора двух СО (или АС), которые позволяют извлечь больше информации из результатов ВОК и получить более убедительные выводы о качестве анализов во время их выполнения.

5.8 Алгоритм проведения ВОК точности с использованием метода добавок

5.8.1 Образцами для оперативного контроля погрешности являются рабочие пробы, в которые добавляют государственные стандартные образцы в таком количестве, чтобы содержание компонента в добавке было близким к содержанию компонента в пробе.

При этом операция введения добавок не должна резко менять вещественный состав пробы, а содержание компонента в пробе с добавкой должно строго лежать в диапазоне измерений, предусмотренных в данной методике.

5.8.2 При выполнении ВОК точности с использованием метода добавок число рабочих проб с известной добавкой определяемого компонента зависит от контролируемого диапазона содержаний в партии. Число таких проб, включенных в партию, должно быть не менее двух с содержаниями, соответствующими началу и концу контролируемого диапазона измерений в партии.

5.8.3 Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с добавкой (C^1), в пробе без добавки (C) и величиной добавки (C_0), с нормативом оперативного контроля погрешности $K_Д$.

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ($P = 0{,}90$):

$$K_Д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(\Delta_{C^1})^2 + (\Delta_C)^2}\ ; \qquad (15)$$

- при проведении внешнего контроля ($P = 0{,}95$):

$$K_Д = \sqrt{(\Delta_{C^1})^2 + (\Delta_C)^2}\ , \qquad (16)$$

где Δ_{C^1}, Δ_C – значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию компонента в пробе без добавки и пробе с добавкой, соответственно.

Значения Δ_{C^1}, Δ_C - рассчитывают по формуле, приведенной в п. 5.7.8.

5.8.4 Точность контрольных измерений, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, признают удовлетворительной, если:

$$|K_K| \le K_Д, \qquad (17)$$

где $K_K = C^1 - C - C_0$,

и неудовлетворительной, если $|K_K| > K_Д$.

5.8.5. При превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

5.8.6. При интерпретации результатов контроля и распространении их на результаты измерений рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными, иметь в виду п. 5.7.10.

5.9 Алгоритм проведения оперативного контроля точности с использованием метода разбавления проб

5.9.1 Этот метод применяется, если операция разбавления, а также погрешность применяемых при этом средств измерения не вносят значительного вклада в погрешность результата КХА содержания компонентов.

5.9.2 Метод основан на сравнении результата контрольной процедуры K_K, равного разности между результатом контрольного измерения содержания определенного компонента в разбавленной пробе ($\overline{C}^1$), умноженным на коэффициент разбавления (q) в реальной пробе ($\overline{C}$) с нормативом контроля точности K_q ($q \ge 1{,}5-3$).

Точность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$K_K = | q \cdot \overline{C}^1 - \overline{C} | \le K_q \qquad (18)$$

5.9.3 Норматив оперативного контроля точности для доверительной вероятности P = 0,95 рассчитывают по формуле:

$$K_q = \sqrt{q^2 \cdot (\Delta_{\overline{C}^1})^2 + (\Delta_{\overline{C}})^2},$$

для внутреннего контроля $0{,}84 \cdot K_q$ (P = 0,90) (19)

5.9.4 При превышении норматива K_q эксперимент повторяют с использованием другой реальной пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приведшие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

5.9.5 При распространении результатов контроля на результаты измерений рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными, иметь в виду п. 5.7.10.

5.10 Алгоритм проведения ВОК точности (погрешности) с использованием независимой (контрольной) методики КХА

5.10.1 Контроль осуществляют на рабочих пробах.

5.10.2 Для выполнения контрольных анализов используют методики, предварительно проверенные на отсутствие систематических погрешностей, и, при возможности, отличные от контролируемой методики по принципиальным основам и по типу СО, используемых для градуирования. Кроме того, желательно, чтобы контрольная методика была предельно нечувствительна к влиянию различий матриц контролируемых проб и обладала лучшей (как минимум III категории) точностью, чем основная методика.

5.10.3 Число контрольных измерений устанавливают аналогично числу измерений СО, то есть 2-3 контрольных измерения независимо от объема партии.

5.10.4 Оперативный контроль точности с применением контрольной методики КХА заключается в сравнении результата контрольной процедуры K_K, равного разности результатов КХА одной и той же пробы, полученных в одинаковых условиях по контролируемой (C) и контрольной (C_K) методикам КХА, с нормативом ВОК точности K_M (в абсолютной или относительной формах).

5.10.5 *Точность контрольных измерений признают* удовлетворительной, если

$$|K_K| \le K_M, \quad \text{где } K_K = C - C_K \qquad (20)$$

и неудовлетворительной, если

$$|K_K| > K_M. \qquad (21)$$

5.10.6 В общем случае, норматив ВОК точности рассчитывают по формулам:

$$K_M = 0{,}84 \cdot \sqrt{\Delta^2 C_K + \Delta^2 C}\ ,\ \text{при P=0,90} \qquad (22)$$

$$K_M = \sqrt{\Delta^2 C_K + \Delta^2 C}\ ,\ \text{при P=0,95,} \qquad (23)$$

где Δ_C, Δ_{C_K} – значения характеристики погрешности контролируемой методики и контрольной методики, соответствующие содержанию компонента в пробе C и C_K, соответственно.

5.10.7 В частном случае, когда контролируемая и контрольная методика соответствуют одной категории точности, значения норматива контроля совпадают с нормативами контроля при оценке прецизионности ($K_M = D$).

В этом случае значения нормативов контроля в абсолютной форме рассчитывают по формулам:

- при проведении внутреннего контроля, P= 0,90:

$$K_M = 0{,}84 \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta = 1{,}19 \cdot \Delta = 2{,}33 \cdot \sigma_Д(\Delta), \qquad (24)$$

- при проведении внешнего контроля, P = 0,95:

$$K_M = \sqrt{2} \cdot \Delta = 1{,}4 \cdot \Delta = 2{,}77 \cdot \sigma_Д(\Delta). \qquad (25).$$

Значения нормативов контроля (в относительной форме) ($K_{M,r}$) рассчитывают по формулам (7, 8 п. 5.6.3).

5.10.8 Если точность контрольных измерений признана неудовлетворительной, эксперимент повторяют с использованием другой реальной пробы. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу ВОК точности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам ВОК, и устраняют их.

5.10.9 Формы регистрации ВОК точности приведены в Приложениях Г и Д.

5.10.10 Проведение ВОК с использованием другой методики является дополнением к проведению ВОК с использованием СО и метода добавок.

6 Внутренний приемочный контроль (ВПК) качества результатов анализа отдельной партии проб

6.1 Контроль осуществляют на рабочих пробах при варьировании различных факторов (время, исполнитель, методика анализа и т.д.).

6.2 Алгоритм проведения выборочного статистического контроля качества результатов анализа отдельной партии проб.

6.2.1 При проведении ВПК прецизионности и точности используют одноступенчатый корректируемый план статистического контроля по альтернативному признаку для приемочного уровня дефектности 6,5% по ГОСТ 18242-72.

6.2.2 Параметрами одноступенчатого плана выборочного ВПК по альтернативному признаку являются:

- объем контролируемой совокупности результатов КХА рабочих проб – объем партии;

- необходимый объем контрольной выборки для различных объемов партии проб;

- нормативы ВПК – приемочные и браковочные числа.

6.2.3 ВПК обеспечивает выдачу заказчику результатов КХА партии проб с прецизионностью и точностью не хуже регламентируемой нормативами ВПК. Результаты анализа могут содержать в среднем 6,5% (риск лаборатории, α) статистически расходящихся (т.е. не укладывающихся в нормативы ВОК) индивидуальных результатов анализа, но не более 7% (приемочный уровень качества).

6.2.4 Объектом приемочного контроля является партия проб, в которой определяют один и тот же компонент или одну и ту же группу компонентов.

6.2.5 Под партией проб подразумевают группу образцов, принадлежащих к одному геологическому объекту или обладающих близкими физико-химическими свойствами, валовым составом и сходством минеральных форм определяемых компонентов.

6.2.6 Партия проб формируется лицом, ответственным за проведение контроля. Партия может быть сформирована из нескольких мелких однотипных заказов или одного заказа, содержащего достаточное число проб. Если объем заказа очень велик, он может быть разбит на несколько партий.

В партии должно быть не менее 16 проб. В виде исключения разрешается формировать партии меньшего объема. При выполнении контроля по 2-3-м пробам резко возрастает риск заказчика (принять партию с высоким процентом брака, β). В этом случае ВПК позволяет только сделать заключение, есть (или нет) основание говорить об ухудшении прецизионности и точности анализа.

6.2.7 Для выполнения контроля, после получения основных результатов анализа, от партии проб в группе контроля отбирают контрольную выборку (часть проб), представляющую контролируемую партию по всему диапазону содержаний определяемого компонента. Каждую контрольную пробу отбирают из той же «аналитической лабораторной пробы», из которой была взята навеска для основного анализа.

6.2.8 При контроле внутрилабораторной прецизионности результатов КХА пробы контрольной выборки выдают другому исполнителю обязательно в зашифрованном виде. Если в лаборатории нет другого исполнителя, то контрольные пробы включают в другую партию.

6.2.9 При выполнении контроля внутрилабораторной прецизионности результатов КХА в основную партию проб и контрольную выборку подшифровывают одни и те же СО или АС и, используя алгоритмы ВОК (п. 5.7), выполняют предупредительный контроль точности результатов анализа данной партии проб.

6.2.10 При наличии в лаборатории принципиально другой методики, удовлетворяющей требованиям п. 5.10.2, приемочный контроль партии проб по точности результатов КХА осуществляют, используя алгоритм выборочного статистического контроля (п. 6.2.2).

6.2.11 При контроле точности результатов КХА все пробы контрольной выборки под шифрами должны быть проанализированы с помощью независимой контрольной методики.

6.2.12 Критерии определения объема контрольной выборки (В), т.е. число проб, отбираемых для выполнения контрольного анализа, и значения приемочного числа в зависимости от объема партии и уровня контроля качества (нормальный, жесткий) приведены в табл. 6.1.

6.2.13 Таблица 6.1 «Приемочные числа...» состоит из четырех граф. В первой графе дано число проб в партии. Во второй графе указано, сколько проб должно быть проконтролировано (объем контрольной выборки В). В третьей и четвертой графах приведены приемочные числа А и Б, соответствующие двум степеням жесткости контроля. В третьей графе дано приемочное число А при нормальном, обычно применяемом контроле. В четвертой графе приведено приемочное число Б при жестком контроле, применяемом при ухудшении качества анализов (после забракования партии данного вида измерений).

Таблица 6.1

Приемочные числа и необходимый объем контрольной выборки для различных объемов партии проб

Объем анализируемой партии шт. проб	Объем контрольной выборки В шт. проб	Приемочное число*	
		А (нормальный контроль)	Б (жесткий контроль)
1	2	3	4
От 2 до 8	2	0	0
От 9 – 15	3	0	0
От 16 до 25	5	1	1
От 26 до 50	8	1	1
От 51 до 90	13	2	1
От 91 до 150	20	3	2
От 151 до 280	32	5	3
От 281 до 500	50	7	5
От 501 до 1200	80	10	8
От 1201 до 3200	125	14	12

*Браковочные числа ($А^1$, $Б^1$) на единицу больше приемочных.

6.2.14 Приемочное число А (Б) равно допустимому числу бракованных (дефектных) результатов в выборке объема В. Бракованными (дефектными) называются результаты, для которых результат контрольной процедуры превышает норматив ВОК.

6.2.15 Прежде чем оценить внутрилабораторную прецизионность и точность измерений в соответствии с планами ВПК, необходимо убедиться в отсутствии значимых систематических расхождений между основными и контрольными результатами анализа.

Систематические расхождения оценивают с помощью непараметрического критерия знаков (табл. 6.2).

Для оценки значимости систематических расхождений по этому критерию определяют знак разности между результатами основного и контрольного определений и находят число разностей с реже встречающимся знаком ($\theta_{эксп.}$). Эту величину сравнивают с табличным значением $\theta_{табл.}$ (табл. 6.2) при числе сравниваемых пар В (В – объем контрольной выборки табл. 6.1).

Таблица 6.2

Число разностей $\theta_{табл.}$ с реже встречающимся знаком при объемах контрольной выборки В
(доверительная вероятность 95%)

В	$\theta_{табл.}$
5	0
8	1
13	2
20	5
32	9
50	17
80	30
125	37

Если $\theta_{эксп.} > \theta_{табл.}$, то нет оснований утверждать, что имеет место значимое систематическое расхождение между результатами основного и контрольного анализа; если же $\theta_{эксп.} < \theta_{табл.}$, то расхождения между исполнителями (контрольный анализ осуществлялся тем же методом, что и основной) или между методами (контрольный анализ выполняли другим методом) значимы, и следует выяснить причины их возникновения. Если установлено, что результаты основного исполнителя неправильны, то вся партия проб поступает на повторный анализ. Если неправильны результаты контрольных анализов, то на повторный анализ поступает контрольная выборка.

Пример. На анализ поступила партия, состоящая из 60 проб. Согласно табл. 6.1. В = 13.

Результаты основных и контрольных измерений и знак разности приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Оценка систематических расхождений по критерию знаков

№№ пп	Основной результат C_p, %	Контрольный результат C_k, %	Знак разности
1	2	3	4
1	10,32	9,92	+
2	2,75	2,67	+
3	0,87	0,84	+
4	1,45	1,45	0
5	7,36	7,42	-

Продолжение таблицы 6..3

1	2	3	4
6	3,41	3,60	-
7	0,58	062	-
8	2,54	2,33	+
9	1,03	1,00	+
10	8,40	8,20	+
11	5,34	5,25	+
12	0,90	0,85	+
13	4,54	4,38	+

По данным табл. 6.3 $\theta_{эксп.} = 3$; по данным табл. 6.2 $\theta_{табл.} = 2$; следовательно, $\theta_{эксп.} > \theta_{табл.}$. Поэтому нет оснований для заключения о наличии систематических расхождений между результатами основных и контрольных анализов и следует приступить к процедуре приемочного контроля (п. п. 6.2.16 - 6.2.17).

6.2.16 Подсчитывают в выборке В фактическое число (A_K) бракованных (дефектных) результатов, т.е. тех, для которых результат контрольной процедуры (D_K или K_K) превышает норматив ВОК (D или K_M):

$D_K > D$ при контроле внутрилабораторной прецизионности (п. 5.3),

$K_K > K_M$ – при контроле точности (п. 5.10),

где D_K – расхождение между двумя повторными результатами;

K_K – расхождение между основными результатами анализа и результатами, полученными по независимой методике.

6.2.17 Полученное значение A_K сравнивают с установленным нормативом ВПК – приемочными числами А (Б), приведенными в таблице 6.1.

6.2.18 Результаты анализа партии проб считаются принятыми и подлежат сдаче заказчику, если при объеме выборки В за границы допустимых расхождений (п. 6.2.16) выйдет не большее число результатов, чем это разрешено приемочным числом А при нормальном контроле ($A_K \le A$) или приемочным числом Б при жестком контроле ($A_K \le Б$).

В контрольной выборке из принятой партии анализы с забракованными результатами не переделываются, при этом заказчику выдается предпочтительно основной результат (по усмотрению руководителя лаборатории).

6.2.19 Жесткий контроль применяют к работе исполнителя после забракования одной партии или к методике, если наблюдается большое число расхождений между результатами основных и контрольных измерений, полученными разными исполнителями при анализе этим методом нескольких партий проб.

6.2.20 Если за границы допустимых расхождений (п. 6.2.16) вышло большее число результатов анализа, чем разрешено табл. 6.1, ($A_K \geq A^1$) или ($Б_K \geq Б^1$), партия анализов бракуется. В этом случае повторному анализу после выяснения возможных причин брака подвергаются все оставшиеся не проконтролированными пробы данной партии, а также повторяются все анализы проб из контрольной выборки, результаты которых были забракованы (100%-ная переделка партии).

Пробы поступают на повторный контроль в зашифрованном виде.

Пример. В партии объемом 30 проб в соответствие с табл. 6.1 выполнено восемь контрольных измерений кобальта (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Результаты анализа проб контрольной выборки

№№ пп	C_p	$C_к$	$D_{K,r}$	D_r, P=0,90	$\frac{D_{K,r}}{D_r}$	Примечание
1	0,30	0,24	22	10,0	2,20	Бракованный результат
2	0,030	0,026	14	32,6	0,43	
3	0,007	0,0055	24	69,9	0,34	
4	0,045	0,035	25	32,6	0,77	
5	0,98	0,98	0	6,5	0,00	
6	0,28	0,26	7,4	10,0	0,74	
7	1,11	1,08	2,7	4,9	0,55	
8	1,05	1,05	0	4,9	0,00	

Сравнение величины $D_{K,r}$ с допусками (табл. В 2, Приложение В) показало, что все результаты, кроме пробы № 1, отвечают условию $D_{K,r} < D_r$, а для пробы № 1 - $D_{K,r} > D_r$.

При нормальном контроле, согласно табл. 6.1, для $B = 8$ приемочное число $A = 1$, фактическое число промахов $A_K = 1$, т.е. $A_K = A$. В соответствии с п. 6.2.18 партия принимается.

Если бы партия контроль не прошла ($A_K > 1$), то последующие пять аналогичных партий принимались бы у этого исполнителя по приемочным числам жесткого контроля Б (табл. 6.1) и так продолжалось бы до тех пор, пока исполнитель улучшит качество работы, т.е. будут приняты подряд пять партий.

Только после этого результаты измерения данного компонента в аналогичных партиях проб могут быть сданы заказчику по приемочным числам А нормального контроля.

6.2.21 В период освоения новой методики или при анализе нового объекта для уменьшения риска лаборатории и заказчика увеличивают объем контроля.

6.2.22 При анализе проб, поступивших на внешний контроль, повторному анализу подвергают 100% проб (два измерения).

6.2.23 При арбитражных анализах все пробы партии подвергают двукратному повторному контролю (три измерения).

6.2.24 Результаты анализа партии проб со 100%-ным контролем принимаются и сдаются заказчику, если число бракованных результатов в партии не превышает 7%. В противном случае анализы с недопустимо расходящимися результатами подлежат переделке после детального выяснения причин повышенного числа расхождений.

Причины получения бракованных результатов, превышающих удвоенную величину допуска, подлежат выяснению во всех случаях.

6.2.25 При рядовом анализе заказчику сообщают результат основного незашифрованного измерения (усреднение результатов основного и контрольного измерения не разрешается во избежание внесения неравноточности в результаты анализа всей партии).

6.2.26 Факт забракования партии анализов должен быть зарегистрирован в журнале выдачи результатов анализа (дата, исполнитель, метод, измеряемый компонент, характер проб по составу, номер партии, заказчик).

6.2.27 В случае забракования метода по результатам анализа нескольких партий проб, выполненного разными исполнителями, методист обязан выяснить причины брака. После этого пять партий проб, проанализированных разными исполнителями, подвергаются жесткому контролю.

Если при жестком контроле пять партий будут приняты, а среднее взвешенное число (%) недопустимо расходящихся результатов контроля (брак q) в выборках из этих пяти партий окажется равным или меньше 7%, то к методу снова применяют нормальный контроль по приемочным числам А (табл. 6.1) .

Величину q находят по формуле:

$$q = \frac{q_1 \cdot n_1 + q_2 \cdot n_2 + \ldots + q_5 \cdot n_5}{n_1 + n_2 + \ldots + n_5} = \frac{\sum_1^5 q_i \cdot n_i}{\sum_1^5 n_i}, \qquad (26)$$

где q – процент брака в выборке;

n_i – число проб в i выборке; $i = 1, 2, 3, 4, 5$

6.2.28 Форма регистрации результатов ВПК прецизионности приведена в приложении Г.

7 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

7.1 Сущность данного метода состоит в графическом представлении и интерпретации результатов контроля, получаемых в течении длительного времени.

7.2 Различают два случая применения контрольных карт как критерия стабильности результатов измерений внутри лаборатории:

а) оценка стабильности внутрилабораторной прецизионности и правильности анализа (проверка подконтрольности анализа);

б) проверка соответствия достигнутого уровня качества анализа в лаборатории требуемому, например, требованиям к методам III категории точности (погрешности), если при аттестации используемой методики установлена эта категория.

7.3 В основном все контрольные карты подобны друг другу. Устанавливается контрольный предел для проверяемой статистики (размаха, среднего отклонения и т.д.) и обычно средняя линия.

В случае а) на контрольную карту наносятся пределы, рассчитанные на основе фактических (внутрилабораторных) значений показателей качества. Эти пределы могут быть пересмотрены (уточнены) через тот или иной промежуток времени. Такой подход принят в ГОСТ Р ИСО 5725, ч. 6.

В случае б) на контрольной карте проводятся пределы, соответствующие установленным требованиям к качеству анализа.

7.4 Типичный критерий наличия контроля формулируется следующим образом: «Высокая степень контроля будет в том случае, когда ни одна из 25 точек, не более 1 из 35 точек и не более 2 из 100 точек на контрольной карте не выходят за 3х-сигмовые контрольные пределы.

Даже чрезмерное скопление точек по одну из сторон от центральной (средней) линии или устойчивая тенденция распределения точек к контрольным пределам свидетельствует о нарушении процесса» (*см. также МИ 2335, п. 6.3.4.2 и ГОСТ Р 50779.42-99, п. 6*).

7.5 Контрольную карту следует рассматривать лишь как средство обнаружения значительных отклонений.

Окончательные выводы о стабильности и удовлетворительном уровне качества работы лаборатории могут быть сделаны только с помощью методов оценки показателей качества по количественному признаку на основе информации, накопленной за тот или иной период контроля (ОСТ 41-08-265-04) и раздел 8.

7.6 При оценке стабильности результатов измерений в пределах лаборатории необходимо проверять как их прецизионность, так и правильность, и поддерживать оба этих показателя на требуемых уровнях в течение длительного периода времени.

7.7 Для результатов рутинных измерений, применяемых для производственного контроля, обычно достаточен контроль всего лишь одного показателя прецизионности.

В то же время надо иметь в виду, что, если для этой цели использовать стандартное отклонение повторяемости, возможно перерегулирование процесса из-за чрезмерной чувствительности; поэтому лучше использовать для этих целей стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности.

7.8 Для результатов измерений, используемых при подсчете запасов, экологических исследованиях, при назначении цены сырья и изготовленных изделий (продукции, товаров) контролю необходимо подвергать как правильность так и прецизионность, чтобы убедиться, что соответствующие показатели выдерживаются на требуемом уровне, таким образом, в данном случае требуется знать опорное значение измеряемой характеристики.

7.9 Контроль стабильности результатов измерений проводится периодически по всем методикам анализа, применяемым в лаборатории, и является обязательным при: внедрении методики в практику работ лаборатории; появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса (смена реактивов, средств измерений и СО, используемых для градуировки анализирующей аппаратуры); выполнении анализа проб сложного состава, особенно в отсутствии СО, близких по составу анализируемым пробам; выполнении большого объема работ, связанных с анализом конкретного объекта, например, анализ проб, используемых при подсчете запасов.

7.10 При многокомпонентном анализе контрольные карты строят для компонентов, на определение которых особое влияние оказывает анализируемый состав проб, для наиболее высокого и низкого содержаний этих компонентов.

7.11 Для контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют контрольные карты Шухарта (см. ГОСТ Р 50779.42) и контрольные карты кумулятивных сумм (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6, МИ 2335-03).

Если прецизионность или правильность изменяются со временем постепенно, карты кумулятивных сумм более эффективны по сравнению с контрольными картами Шухарта, тогда как при внезапных изменениях применение карт кумулятивных сумм вместо карт Шухарта не дает никаких преимуществ.

Поскольку медленные изменения наиболее характерны и важны применительно к правильности, а внезапные изменения – применительно к прецизионности, для контроля правильности рекомендуются контрольные карты кумулятивных сумм, а для контроля прецизионности – контрольные карты Шухарта.

Однако может оказаться полезным параллельное использование карт обоих типов для контроля как прецизионности, так и правильности.

7.12 Поскольку процедуры контроля охватывают довольно длительный период времени и, по всей вероятности, предусматривают смену оператора и замену оборудования, условия повторяемости в этих случаях не применимы. Поэтому при контроле необходимо использовать промежуточные показатели прецизионности, описанные в ГОСТ Р ИСО 5725-3 и в ОСТ 41-08-265-04.

7.13 Методы контроля стабильности результатов анализа показаны на конкретных примерах и приведены в пунктах 7.14.1; 7.15.2; 7.16.

Пример 1 показывает, как с помощью карт Шухарта контролировать стабильность показателя внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

Примеры 2 и 3 показывают, как контролировать правильность, используя карты Шухарта или карты кумулятивных сумм.

Примечание В этом разделе сохранены обозначения (как и формы таблиц), принятые в ГОСТ Р ИСО 5725-6, как наиболее соответствующие обозначениям, используемым при построении контрольных карт ($\bar{x}$ -карта, W - размах и т.д.).

7.14 Контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности рутинного анализа с изменяющимися факторами «время» и «оператор» методом контрольных карт Шухарта

7.14.1 **Пример 1.** Для построения контрольной карты использованы результаты рентгеноспектрального определения свинца в стандартном образце РС-47,8 (№ 1123-77 по Госреестру) на рентгеновском анализаторе АРФ-4. Аттестованное содержание свинца в ГСО $C_0 = 0{,}0478\,\%$; методика анализа соответствует III категории точности. Допустимое СКО составляет $\sigma_{Д,r} = 21\,\%$ (*приложение* В, табл. В. 1).

При выполнении ВПК отдельной партии проб в основную партию проб и контрольную выборку подшифровывали указанный СО (п. 5.2.9). Контрольная выборка, в т.ч. и СО, анализировалась другим оператором в другой день, и результаты измерений сравнивались не только с аттестованным содержанием, (проверка точности), но и попарно, т.е. результаты, полученные при выполнении анализа СО в основной партии и в контрольной выборке.

Результаты анализа содержания свинца в стандартном образце РС-47,8 представлены в таблице 7.2 как x_1 и x_2, выраженные в процентах по массе.

7.14.2 Применяя метод контрольных карт Шухарта (карт пределов или R- диаграмма см. ГОСТ Р 50779.42) к данным таблицы 7.2, проверяют стабильность этих результатов измерений и оценивают стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор».

При расчете средней линии и контрольных пределов (UCL и LCL) используют коэффициенты, приведенные в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Коэффициенты для расчета параметров карты пределов

Коэффициенты для расчета средней линии и пределов действия [1]			Коэффициенты для расчета пределов предупреждения [2]		
Число наблюдений в подгруппе	Коэффициент для средней линии	Коэффициент для предела действия	Коэффициенты для пределов предупреждения		
	d_2	D_3	d_3	$D_1(2)$	$D_2(2)$
2	1,128	3,686	0,853	-	2,834
3	1,693	4,358	0,888	-	3,469
4	2,059	4,698	0,880	0,299	3,819
5	2,326	4,918	0,864	0,598	4,054

[1] Данные взяты из таблицы 2 ГОСТ Р 50779.42.

[2] Коэффициенты, применяемые для расчета пределов предупреждения, вычисляют по формулам:
$D_1(2) = d_2 - 2d_3$;
$D_2(2) = d_2 + 2d_3$

Таблица 7.2

Данные контрольной карты для примера (1)

1 Характеристика качества:	Содержание свинца в стандартном образце РС-47,8
2 Единица измерения:	% (по массе)
3 Метод анализа:	Рентгено-спектральный
4 Период:	С 1 по 30 сентября 2000 г.
5 Лаборатория:	Производственная лаборатория «АИЦ»

Дата проведения анализа (номер подгруппы)	Результаты анализа (10^{-4} свинца, %)		расхождение	Примечание
	x_1	x_2	w_i	
1	493	581	88	
2	578	497	81	
3	488	566	78	
4	454	497	43	
5	464	524	60	
6	403	492	89	
7	482	576	94	
8	482	582	100	
9	478	505	27	
10	594	552	42	
Всего			$702 \cdot 10^{-4}$	
Среднее значение			$70 \cdot 10^{-4}$	$\overline{w} / d_2 = 62 \cdot 10^{-4}$

Пояснения:

$\tilde{\sigma}_{вт} = 70 \cdot 10^{-4}$

а) Средняя линия $d_2 \tilde{\sigma}_{вт} = 79 \cdot (10^{-4})$

б) Пределы действия

UCL $\cong D_2 \tilde{\sigma}_{вт} = 258 \cdot (10^{-4})$

LCL – отсутствует

в) пределы предупреждения:

UCL $\cong D_2 \tilde{\sigma}_{вт} = 198 \cdot (10^{-4})$

LCL – отсутствует

Если стандартное отклонение промежуточной прецизионности ($\tilde{\sigma}_{вт}$) известно, например, получено на основании результатов измерений в предыдущем квартале, параметры контрольной карты пределов рассчитывают следующим образом:

а) Средняя линия $d_2 \cdot \tilde{\sigma}_{вт} = 1{,}128 \cdot 70 = 79 \cdot (10^{-4})$, $\tilde{\sigma}_{вт} = 70 \cdot (10^{-4})$.

б) Пределы действия:

$$UCL = D_2 \cdot \tilde{\sigma}_{вт} = 3{,}686 \cdot 70 = 258 \cdot (10^{-4}),$$

LCL – отсутствует.

в) Пределы предупреждения:

$$UCL = D_2(2) \cdot \tilde{\sigma}_{вт} = 2{,}834 \cdot 70 = 198 \cdot (10^{-4}),$$

LCL – отсутствует.

Рассчитанные параметры вносят в таблицу 7.2.

Для проверки соответствия достигнутого уровня качества анализа в лаборатории требуемому (п. 7.2) строят контрольную карту с параметрами, рассчитанными с использованием значений стандартных отклонений, установленных при аттестации методики. Для методик III категории точности это значения $\sigma_{Д,r}$ (приложение В, табл. В. 1). Значения $\sigma_{Д,r}$ используют и в случае, когда фактическое (лабораторное) значение СКО ($\widetilde{\sigma}_{вт}$) неизвестно.

В данном примере $\sigma_{Д,r} = 21\%$, СКО абсолютной погрешности $\sigma_{Д} = 0{,}01 \cdot C_o \cdot \sigma_{Д,r} = 0{,}01 \cdot 478 \cdot 21 = 100 \cdot (10^{-4})$.

C_o - содержание компонента в СО.

Параметры контрольной карты следующие:

а) Средняя линия $d_2 \cdot \sigma_{Д} = 1{,}128 \cdot 100 = 113 \cdot (10^{-4})$.

б) Пределы действия:

$UCL = 3{,}686 \cdot 100 = 369 \cdot (10^{-4})$.

в) Пределы предупреждения:

$UCL = 2{,}834 \cdot 100 = 283 \cdot (10^{-4})$.

В данном примере $\widetilde{\sigma}_{вт} < \sigma_{Д}$, запас точности $Z = \dfrac{\sigma_{Д}}{\widetilde{\sigma}_{вт}} = 1{,}4$, различие СКО статистически незначимо. Можно ограничиться построением карты пределов, рассчитанных по $\widetilde{\sigma}_{вт}$.

Оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» получают из следующих уравнений (формула расчета СКО по размаху варьирования):

$w = |x_1 - x_2|$;

$$\widetilde{\sigma}_{вт} = \left(\sum_{1} w_1 / 10 \right) / d_2 = \overline{w} / d_2 = 70 / 1{,}128 \cdot 10^{-4} = 62 \cdot 10^{-4},$$

$S_{1(ТО)}$ – в ГОСТ Р ИСО 5725)

d_2 – коэффициент для расчета СКО по размаху варьирования при *n* = *2* (табл. 7.1).

Расхождения рассчитаны для 10 подгрупп, каждая из которых содержит две пробы, как в таблице 7.2, и приведены на рисунке 7.1 с найденными выше контрольными пределами.

Карта, изображенная на рисунке 7.1, не дает никаких оснований считать эти результаты измерений нестабильными.

7.15 Контроль стабильности показателей правильности рутинного (рядового) анализа

7.15.1 Правильность результатов рядовых анализов с применением контрольных карт Шухарта контролируется по диаграмме средних арифметических результатов определений ($\bar{x} - карта$) контролируемого компонента в СО (АС) или по диаграмме отклонений $\delta_i = x_i - \mu$ ($x - карта$).

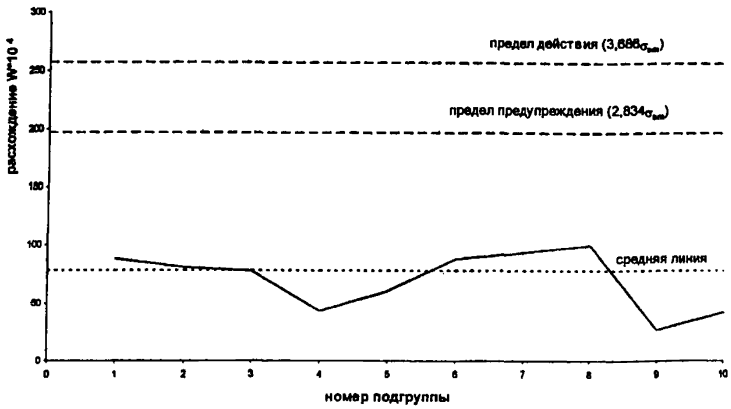

Рис.7.1. Карта пределов для содержания свинца (%) в СО РС-47,8, полученных в условиях промежуточной прецизионности с изменяющими факторами "время", "оператор".

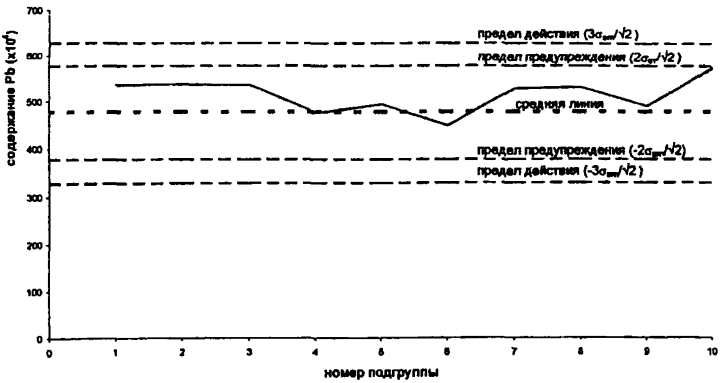

Рис.7.2. Контрольная карта Шухарта для средних значений $\bar{x}$ содержаний свинца в СО РС-47,8

Одновременно по диаграмме размахов (R-карта) оценивается степень рассеивания результатов анализов (п. 7.14.2).

Результаты анализа СО получают в условиях промежуточной прецизионности (п. 7.14).

7.15.2 ***Пример 2.*** *Проверка стабильности методом контрольных карт Шухарта* ($\bar{x}$ *– карта*).

Контрольную карту Шухарта для $\bar{x}$ (см. рисунок 7.2) готовят, используя предварительно установленные значения μ (аттестованное содержание в СО или АС) и $\tilde{\sigma}_{вт}$.

Данные $\bar{x}$ *– карты* для примера 1 и формулы расчета параметров $\bar{x}$ *– карты* приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Данные $\bar{x}$ -карты для примера 2

1 Характеристика качества:	Содержание свинца в стандартном образце РС-47,8			
2 Единица измерения:	% (по массе)			
3 Метод анализа:	Рентгено-спектральный			
4 Период:	С 1 по 30 сентября 2000 г.			
5 Лаборатория:	Производственная лаборатория «АИЦ»			
Номер подгруппы	Результаты анализа СО, % мас.		$\bar{x}\cdot10^{4}$	Примечание
	$x_1\cdot10^{-4}$	$x_2\cdot10^{-4}$		
1	493	581	537	
2	578	497	538	
3	488	566	527	
4	454	497	476	
5	464	524	494	
6	403	492	448	
7	482	576	529	
8	482	582	532	
9	478	502	490	
10	594	552	573	
Всего			5144	
Среднее значение			514	

Пояснения:

Содержание свинца в стандартном образце $\mu = C_0 = 478\cdot10^{-4}$

Стандартное отклонение по данным предыдущих анализов $\tilde{\sigma}_{em} = 70\cdot10^{-4}$

$\bar{x}$ -карта:

Средняя линия $478\cdot10^{-4}$ (рисунок 7.2);

Пределы действия (P = 0,99)

$UCL = C_0 + 3\tilde{\sigma}_{em}/\sqrt{n} = 478 + 150 = 628\cdot10^{-4}\ (n = 2)$

$LCL = C_0 - 3\tilde{\sigma}_{em}/\sqrt{n} = 478 - 150 = 328\cdot10^{-4}\ (n = 2)$

Пределы предупреждения (P=0,95):

$UCL = C_0 + 2\tilde{\sigma}_{em}/\sqrt{n} = 578\cdot10^{-4}$

$LCL = C_0 - 2\tilde{\sigma}_{em}/\sqrt{n} = 378\cdot10^{-4}$

Параметры R-карты приведены в табл. 7.1.

Карта, приведенная на рис. 7.2, свидетельствует, что результаты измерений не являются стабильными, так как, начиная с № 7 наблюдается устойчивая тенденция распределения точек к контрольным пределам и скопление точек по одну из сторон от центральной (средней) линии.

7.16 ***Пример 3.*** *Проверка стабильности методом контрольных карт Шухарта (x – карта) и методом кумулятивных сумм.*

7.16.1 Анализ выполняют в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор» (п. 7.14).

7.16.2 Применяя метод контрольных карт Шухарта (x-карта) к данным таблицы 7.4 проверяют стабильность показателя правильности результатов рутинного анализа и оценивают его систематическую погрешность.

Таблица 7.4

Данные контрольной карты для примера 3

1 Характеристика качества:	Содержание свинца в стандартном образце РС-47,8
2 Единица измерения:	% (по массе)
3 Метод анализа:	Рентгеноспектральный
4 Период:	С 1 по 30 сентября 2000 г.
5 Лаборатория.	Производственная лаборатория «АИЦ»

Дата проведения анализа (номер группы)	Результат анализа $x_i \cdot 10^4$	Оценка систематической погрешности $\delta \cdot 10^4$	Текущее расхождение $w_i \cdot 10^4$	Накопленные суммы S_i	Примечание
1	493	15	88		
2	581 ∇	103	3	203	$x_2 > K_1$
3	578	100	54	249	
4	524	46	36	259	
5	488	10	78	347	$S_i^+ > H$
6	566	88	112		
7	454	-24	43		
8	497	19	33		
9	464	-14	33		
10	497	19	94		
11	403 ∇	-75	89	-61	$x_{11} < K_2$
12	492	14	10	-57	
13	482	4	94	41	Сумма сменила знак
14	576	98	94		
15	482	4	100		
16	582 ∇	104	30	178	$x_{16} > K_1$
17	552	74	50	202	
18	502	24	92	318	
19	594	116	76	358	$S_i^+ > H$
20	518	40			
всего	10325	765	1209		
Среднее значение	516	38	60		$\overline{w}/d_2 = 53$

Пояснения:

Содержание *Pb* в стандартном образце $\mu = 478 \cdot 10^4$.

Стандартное отклонение, полученное на основании результатов испытаний за предыдущий квартал,

$\tilde{\sigma}_{am} = 70 \cdot 10^{-4}$.

Оценка систематической погрешности $\delta = x_i - C_a$.

Текущее расхождение $w = |\delta_{i+1} - \delta_i|$.

x – карта:

Средняя линия – нулевая или равна нулю.

Пределы действия:

$$UCL = +3\tilde{\sigma}_{am} = 3 \cdot 70 \cdot 10^{-4} = 210 \cdot 10^{-4}.$$

$$LCL = -3\tilde{\sigma}_{am} = -210 \cdot 10^{-4}.$$

Пределы предупреждения:

$$UCL = +2\tilde{\sigma}_{am} = 2 \cdot 70 \cdot 10^{-4} = 140 \cdot 10^{-4}.$$

$$LCL = -2\tilde{\sigma}_{am} = -140 \cdot 10^{-4}.$$

Карта текущих расхождений:

Средняя линия $d_2 \cdot \tilde{\sigma}_{am} = 1{,}128 \cdot 70 \cdot 10^{-4} = 79 \cdot 10^{-4}$.

Пределы действия:

$$UCL = D_2 \cdot \tilde{\sigma}_{am} = 3{,}686 \cdot 70 \cdot 10^{-4} = 258 \cdot 10^{-4}.$$

LCL – отсутствует

Пределы предупреждения

$$UCL = D_2(2) \cdot \tilde{\sigma}_{am} = 2{,}834 \cdot 70 \cdot 10^{-4} = 198 \cdot 10^{-4}.$$

LCL – отсутствует.

Значения (H, K) на контрольной карте кумулятивных сумм при ($h = 4{,}79$, $k = 0{,}5$):

$$H = h \cdot \tilde{\sigma}_{am} = 4{,}79 \cdot 70 = 335\,(10^{-4}). \quad -H = -335(10^{-4}).$$

$$K_1 = C_a + k \cdot \tilde{\sigma}_{am} = 478 + 0{,}5 \cdot 70 = 513, \quad K_2 = C_a - 0{,}5 \cdot \tilde{\sigma}_{am} = 443$$

Контрольную карту готовят, используя формулы, приведенные в пояснениях к таблице 7.4, и предварительно установленные значения $\mu = C_o$ и $\widetilde{\sigma}_{вт}$.

Контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности рутинного анализа с изменяющимися факторами «время» и «оператор» проводят так же, как в примере 1 (п. 7.14.1).

7.17 *Контроль стабильности показателей правильности анализа с использованием контрольных карт кумулятивных сумм.*

7.17.1 Применение контрольных карт кумулятивных сумм основано на сопоставлении сумм результатов последовательных контрольных процедур с нормативами контроля – границами регулирования.

7.17.2 При построении контрольной карты используют результаты контрольных измерений, получаемые в течение временного диапазона.

7.17.3 При построении контрольной карты могут быть использованы: выборочные средние значения ($\bar{x}$) измеренного содержания компонента в СО (АС) или отклонения (δ_l) между измеренным ($\bar{x}$) и аттестованным (C_o) содержаниями компонента в СО (результаты контрольной процедуры по п. 5.3.6) и т.д. В этом разделе рассмотрены указанные случаи.

7.17.4 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер результата контрольного измерения (соответствующий дате, исполнителю и другим факторам), на вертикальной – значения кумулятивных сумм (сумм последовательных результатов контрольных процедур), начиная с некоторого данного времени.

7.17.5 Кумулятивные суммы рассчитывают и откладывают на контрольной карте, начиная с номера измерений $l = i$, результат контрольной процедуры, для которого удовлетворяет условию: $x_l < -K_2$ или условию $x_l > K_1$. В таблице 7.4 результаты, являющиеся сигналом для начала расчета кумулятивной суммы, указывают, например, в виде символа «∇» или выделяют другим образом.

7.17.6 Для построения контрольной карты рассчитывают значения границ регулирования (H) и средней линии по формулам, приведенным в таблице 7.5.

Значения границ регулирования и средней линии откладывают на контрольной карте в виде горизонтальных линий.

Таблица 7.5

Формулы расчета значений H и K (по ГОСТ Р ИСО 5725-6)

Тип карты	Накопленная сумма S_i	Значения K		Значения H	
		Верхнее (K_1)	Нижнее (K_2)	Верхнее (H_1)	Нижнее (H_2)
Контрольная карта кумулятивных сумм для средних значений $\bar{x}$ при $h = 4{,}79$, $k = 0{,}5$	$\sum_i \bar{x}_i$	$K_1 = \mu + k \cdot \tilde{\sigma}_{кт} / \sqrt{n} = C_o + 0{,}5 \cdot \tilde{\sigma}_{кт} / \sqrt{n}$	$K_2 = C_o - k \cdot \tilde{\sigma}_{кт} / \sqrt{n}$	$H = h \cdot \tilde{\sigma}_{кт} / \sqrt{n} = 4{,}79 \cdot \tilde{\sigma}_{кт} / \sqrt{n}$	$-H = -h \cdot \tilde{\sigma}_{кт} / \sqrt{n}$
Контрольная карта кумулятивных сумм для оценки δ при $h = 4{,}79$, $k = 0{,}5$	$\sum_i (x_i - C_o) = \sum_i \delta_i$	$K_1 = \mu + k \cdot \tilde{\sigma}_{кт} = C_o + 0{,}5 \cdot \tilde{\sigma}_{кт}$	$K_2 = \mu - k \cdot \tilde{\sigma}_{кт}$	$H = h \cdot \tilde{\sigma}_{кт} = 4{,}79 \cdot \tilde{\sigma}_{кт}$	$-H = -h \cdot \tilde{\sigma}_{кт}$

Примечания:

Средняя линия $\bar{H} = 0$

k – некоторая постоянная, зависящая от числа выборок, необходимых для выявления отклонения $k \cdot \tilde{\sigma}_{кт}$

h –коэффициент при P = 0,95

7.17.7 В терминах интервальных оценок формулы для расчета границ регулирования при оценке δ имеют вид:

- верхняя контрольная граница $H = 2{,}4 \cdot \Delta_{Л}$; ($\Gamma_B$ по МИ 2335);

- нижняя контрольная граница $-H = -2{,}4 \cdot \Delta_{Л}$; ($\Gamma_H$ по МИ 2335);

- средняя линия $\overline{H} = 0$; ($\Gamma_{ср}$ по МИ 2335);

- $\Delta_{Л}$, Δ - характеристика погрешности при P=0,95, лабораторная или приписанная (указанная в методике).

7.17.8 На контрольной карте в точке, соответствующей номеру результата контрольного измерения l, откладывают значения кумулятивных сумм $-S^-$ (S^+), равные сумме последовательных результатов контрольных процедур δ_j, начиная с номера $i = l$

($S^- = \sum_{j=l} \delta_j$, если $x_l < -K_2$; $S^+ = \sum_{j=l} \delta_j$, если $x_l > K_1$).

Кумулятивные суммы рассчитывают до момента выполнения одного из следующих условий:

1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равной нулю;

2) $S_l^+ > H$ или $S_l^- < -H$ (KU_l^+, KU_l^- по МИ 2335).

7.17.9 При выполнении первого условия считают, что процесс анализа находится в подконтрольном состоянии, расчет значений кумулятивных сумм приостанавливают.

При выполнении второго условия процесс анализа приостанавливают, выявляют и устраняют причины появления неудовлетворительной погрешности результатов анализа.

7.17.10 К расчету значений кумулятивных сумм и нанесению их на контрольную карту приступают при появлении вновь результата контрольного измерения, для которого результат контрольной процедуры δ_l отвечает условию $\delta_i < -k \cdot \tilde{\sigma}_{вт}$ ($x_l < -K_2$) или условию $\delta_i > k \cdot \tilde{\sigma}_{вт}$ $\left(x_l > K_1\right)$.

7.17.11 Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм заносят в таблицу, рекомендуемая форма которой приведена в таблице 7.4, пример 3.

7.17.12 По данным, приведенным в таблице 7.4, подготовлена контрольная карта кумулятивных сумм. Значения (Н; К) приведены в пояснении к таблице 7.4.

7.17.13 На рис. 7.3 показаны обе контрольные карты – Шухарта (x - карта) и кумулятивных сумм, которые можно интерпретировать следующим образом.

Чрезмерное скопление точек по одну из сторон средней линии на карте Шухарта (рис. 7.3а) свидетельствует о некотором сдвиге (нестабильности) нормального хода анализа, хотя все точки находятся даже в пределах предупреждения. Наиболее ярко тенденция проявилась в точках № 13-20.

Для карт накопленных сумм (рис. 7.3б) визуальное проявление нестабильности процесса оптимально. Пересечение границ регулирования на первом этапе контроля (в точке № 5) свидетельствует о ненормальной работе и является сигналом о том, что требуется коррекция хода (условий) анализа.

7.18 В качестве практических рекомендаций по применению контрольных карт можно сказать следующее.

Наиболее эффективными, из рассмотренных типов карт являются:

- R -диаграмма при оценке прецизионности анализа (п. 7.14.1);

- карты накопленных сумм при оценке правильности анализа, основное преимущество которых состоит в том, что они более чувствительны к небольшим отклонениям исследуемой статистики от ее математического ожидания; они «подавляют» случайный шум, одновременно «усиливая» реальные изменения в процессе (п. 7.17).

Карты Шухарта можно сделать более чувствительными, используя помимо контрольных пределов, указанных в п.п. 7.15.2; 7.16.2 один или несколько из следующих критериев:

а) ужесточить контрольные пределы за счет изменения доверительной вероятности Р или числа измерений n в подгруппе. В первом случае линии действия проводить на месте линий «предупреждения», т.е. при Р=0,95, например $2 \cdot \sigma$ -вые пределы, а линии предупреждения – при Р=0,90 (см. п. 5); пределы также ужесточают в результате использования для их расчета значений СКО средних значений ($\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$). Объем выборки n не менее четырех;

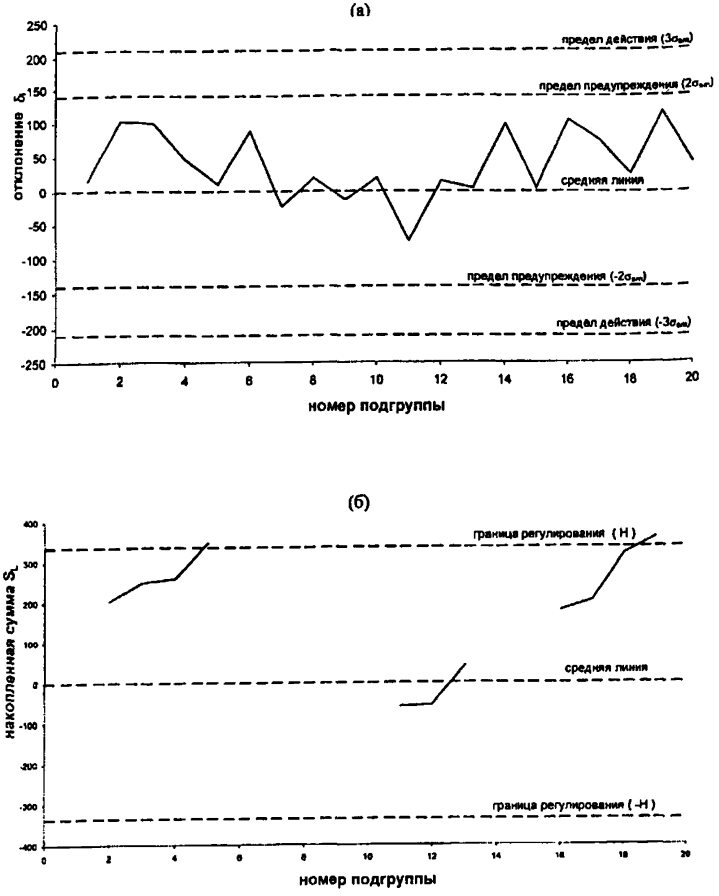

Рис 7.3. Контрольная карта Шухарта (а) и кумулятивных сумм (б) для оценки δ –систематической погрешности определения свинца в стандартном образце РС-47,8

б) ужесточить правила принятия решений, например, три последовательные точки за контрольными линиями, проведенными на расстоянии $\pm\sigma$ (P=0,68) от средней линии рассматривать как сигнал о том,что в процессе произошло изменение.

7.19 Помимо контрольных карт, рассмотренных в этом разделе, применяется множество и других типов карт. В приложении Е рассмотрены карты, позволяющие по минимальному экспериментальному материалу проверить прецизионность и правильность анализа.

7.20 По мере накопления информации в процессе внутреннего контроля значения показателей качества результатов анализа подлежат уточнению с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений. Обязательным является проверка их соответствия требуемому уровню качества (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6, р. 7, МИ 2335, р. 7 и ОСТ 41-08-265-04).

В разделе 8 приведены критерии оценки показателей качества по количественному признаку при проведении контроля с использованием СО.

8 Контроль стабильности результатов измерений в пределах лаборатории по количественному признаку

8.1 Первым шагом является расчет количественных значений показателей качества - статистических оценок характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности на основе ограниченной совокупности результатов контрольных измерений.

8.2 Для проверки внутрилабораторной прецизионности по данным внутреннего контроля определяют фактические (экспериментальные) значения средних квадратических отклонений (СКО) и устанавливают их соответствие допустимым значениям СКО (III категории точности), регламентированным в отрасли (ОСТ 41-08-212-04) или приписанным погрешностям методики.

8.2.1 Стандартное отклонение (в абсолютной и относительной формах) рассчитывают по формулам:

$$\tilde{\sigma}_{вт} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(x_1 - x_2)^2}{2m}}, \qquad (27)$$

$$\tilde{\sigma}_{вт,r} = \frac{\tilde{\sigma}_{вт} \cdot 100}{\bar{x}} \text{ (\% отн.)} \qquad (28)$$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_{ij}}{2m} \text{ (среднее содержание по всем измерениям)}$$

или по формуле, приведенной в табл. 7.2, пример 1:

$$\tilde{\sigma}_{вт} = \frac{\sum_{i=1}^{m} w_i}{1{,}128 \cdot m}$$

Эта формула эффективна при малых выборках ($m = 5 - 8$).

8.2.2 Для проверки правильности результатов, полученных в лаборатории, по данным внутреннего контроля определяют значения среднего систематического отклонения и проверяют его статистическую значимость с помощью $t-критерия$ (распределение Стьюдента) и критерия «ничтожных погрешностей».

Значение среднего систематического отклонения (в абсолютной и относительной формах) рассчитывают по формулам:

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^{m} \delta_i}{m},\ \delta_i = x_i - C_o, \qquad (29)$$

$$\bar{\delta}_r = \frac{\bar{\delta} \cdot 100}{C_o}\ (\%, \text{отн.}), \qquad (30)$$

где m – число результатов единичных измерений СО.

8.3. В соответствии с выбранными критериями внутрилабораторную прецизионность результатов анализа считают удовлетворительной, если:

$$\tilde{\sigma}_{вт,r} \le \sigma_{Д,r}, \qquad (31)$$

где $\tilde{\sigma}_{вт,r}$ - экспериментальное значение СКО, % отн.;

$\sigma_{Д,r}$ - допустимое СКО, % отн., соответствующее C_o

Систематическое отклонение статистически незначимо ($t-критерий$), если:

$t_{расч} \le t_{табл.}$, P=0,95 (Приложение Ж, табл. Ж. 1),

$$t_{расч} = \frac{|\bar{\delta}| \cdot \sqrt{m}}{\sigma_\delta}, \qquad (32)$$

$$\sigma_\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m} (\delta_i - \bar{\delta})^2}{m-1}},$$

где $\bar{\delta}$ - среднее значение систематического отклонения;

σ_δ - СКО единичных отклонений;

и практически незначимо, (критерий ничтожных погрешностей) если:

$$|\bar{\delta}_r| \le K_p \cdot \sigma_{Д,r}, \qquad (33)$$

где $\bar{\delta}_r$ - среднее систематическое отклонение, % отн.;

$K_p = 0{,}33 - 0{,}8$ в зависимости от значения $\sigma_{Д,r}$ (табл. 7.6)

Таблица 7.6

Зависимость величины K_p от $\sigma_{д.г}$

№ пп	$\sigma_{д.г}$, %	K_p
1	0,7 – 0,9	0,80
2	1,0 – 1,5	0,65
3	1,6 – 1,9	0,55
4	2,0 – 4,9	0,45
5	≥5	0,33

Если выполняется неравенство (33) систематической погрешностью можно пренебречь.

Значения K_p не противоречат требованиям ГОСТ 8.207-76.

Если за контролируемый период набрано незначительное число контрольных измерений ($m \le 8$), то для оценки значимости $\overline{\delta}$ используют непараметрический критерий t' (модификация $t-$*критерия*):

$$t'_{расч.} = \frac{|C_o - \overline{x}|}{W}, \qquad (34)$$

где $W = x_{max} - x_{min}$ – размах варьирования.

Если $t'_{расч} \le t'_{табл.}$, P=0,95, то пока нет оснований говорить о значимости систематической погрешности.

В противном случае процесс анализа приостанавливают, выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие мероприятия.

Значения $t'_{табл.}$ приведены в Приложении Ж табл. Ж. 2.

Рекомендуется проводить оценку систематических отклонений по количественному признаку уже при малых выборках ($m \ge 5$), т.к. требования к среднему отклонению гораздо жестче, чем 3σ пределы действия, принятые при построении карт Шухарта.

Если условия (31) и (33) выполнены, то уровень качества работы лаборатории в контролируемый период признают удовлетворительным, полученное значение $\widetilde{\sigma}_{вт}$ принимают в качестве показателя внутрилабораторной прецизионности для его последующего использования. Установленные значения показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по форме, приведенной далее.

Показатели качества лаборатории

Период контроля	№ СО по реестру	Объем выборки	Содержание в СО		Систематическое отклонение		Проверка значимости по			СКО, % отн.			Вывод
			аттест. C_a	измер. $\bar{x}$	$\bar{\delta}$, абс.	$\bar{\delta}_r$, % отн.	t – критерию		кр. ничтожн. погр. – $0{,}33 \cdot \sigma_{Д,г}$	эксперим.		доп.	
							$t_{расч.}$	$t_{0,05}$		Прошлый период	$\tilde{\sigma}_{экс,г}$	$\sigma_{Д,г}$	
июнь-ноябрь 2002	РС-47,8	20	478	516	38	8	3,3	2,1	7	13,5	10	21	$\bar{d}$ зн. $\tilde{\sigma}_{экс,г} < \sigma_{Д,г}$
1-5 июня 2002 г.	РС-47,8	5	478	533	55	11,5	$t'_{расч}$ 0,589	$t'_{0,05}$ 0,368	7	13,5	8,6	21	$\bar{d}$ зн.

Пример: за 5 дней получены результаты (№№ 1-5 в табл. 7.4) x_i: 493; 581; 578; 524; 488, $m = 5$ (число измерений)

Рассчитывают:

Размах $W = x_{max} - x_{min} = 93$.

СКО $\tilde{\sigma}_{экс} = \dfrac{\sum W_i}{m \cdot 1{,}128} = 46$.

Среднее $\bar{x} = 532{,}8$; $\bar{\delta} = \bar{x} - C_a = 54{,}8$.

Вывод: значение $\bar{\delta}$ значимо, необходима регулировка анализа

Проверяют:

$$t' = \frac{|\bar{x} - \mu|}{W} = \frac{|\bar{x} - C_a|}{W} = 0{,}589$$

$t'_{0,05}$ – 0,368 табл.Ж. 2, приложение Ж

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НАСТОЯЩЕМ СТАНДАРТЕ И ИХ ПОЯСНЕНИЯ

№ п/п	Термины	Определения
1	2	3
1	Показатели качества результатов КХА ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002	Точность, правильность и прецизионность результатов КХА.
1.1	Точность анализа	Степень близости результата анализа к принятому опорному значению. Чем меньше общая погрешность, тем выше точность измерений.
1.2.	Правильность анализа	Степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений к принятому опорному.
1.3	Прецизионность анализа	Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.
1.3.1.	Повторяемость (сходимость) анализа	Прецизионность анализа в условиях повторяемости – один метод, исполнитель, оборудование, лаборатория, в пределах короткого промежутка времени.
1.3.2.	Внутрилабораторная прецизионность анализа	Прецизионность анализа в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на одних и тех же пробах при вариации различных факторов (время, аналитик, реактивы и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).
1.3.3	Воспроизводимость анализа	Прецизионность анализа, при котором результаты получают по одной и той же методике, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, реактивы, экземпляры средств измерений, разные лаборатории).

1	2	3
2	Количественные характеристики показателей качества результатов КХА МИ 2336-2002	Характеристики погрешности; характеристики систематической составляющей погрешности; характеристика случайной составляющей погрешности; характеристика составляющей (части) случайной составляющей погрешности.
2.1	Характеристики погрешности (показатели точности)	Среднее квадратическое отклонение (СКО) погрешности $\sigma(\Delta)$ – точечная оценка; границы интервала ($\pm\Delta$), в котором погрешность находится с заданной вероятностью (Р) – интервальная оценка.
		Примечание:
		Связь точечной $\sigma(\Delta)$ и интервальной Δ оценок может быть представлена выражением $\pm\Delta = \overline{\overline{Z}}\cdot\sigma(\Delta)$, где $\overline{\overline{Z}}$ - квантиль распределения, зависящий от его типа.
2.2	Характеристика случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости)	СКО результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости. σ – точечная оценка.
2.3	Характеристика части случайной составляющей погрешности (показатель внутрилабораторной прецизионности)	СКО результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{вт}$ - точечная оценка.
2.4	Характеристика части случайной составляющей внутрилабораторной погрешности (показатель повторяемости)	СКО результатов измерений, полученных в условиях повторяемости $\sigma_{сх}$ - точечная оценка.

1	2	3
2.5	Характеристики систематической составляющей погрешности (показатели правильности)	Точечная оценка математического ожидания (МО) систематической составляющей погрешности ($\overline{d}$). В частном случае, вычисляют как разность между средним значением результата КХА ($\overline{C}$) и аттестованным значением (C_{am}) в СОС ($\overline{d} = \overline{C} - C_{am}$.). СКО неисключенной систематической составляющей погрешности σ_c – точечная оценка.
2.6	Выброс	Элемент совокупности значений, который несовместим с остальными элементами данной совокупности.
3	Нормы погрешности результатов КХА МИ 2336-2002	Характеристики погрешности результатов КХА, задаваемые в качестве допускаемых в соответствии с требуемой точностью.
4	Приписанные характеристики погрешности МИ 2336-2002	Характеристики погрешности результатов КХА, приписываемые результатам, получаемым по аттестованной (стандартизованной) методике, характеризующие гарантируемую точность методики.
5	Статистические оценки характеристик погрешности результатов КХА МИ 1317-86	Характеристики погрешности результатов КХА, отражающие близость отдельного, экспериментально полученного результата КХА к истинному значению измеряемой величины.
6	Неопределенность измерений МИ 2552-99	Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеряемой величине. Параметром может быть СКО (или число кратное ему) или половина интервала, имеющего указанный доверительный уровень.

1	2	3
7	Внутренний контроль (ВК) руководство ИСО/МЭК 1996 общий словарь	Процедура оценивания соответствия качества результатов анализа заданным требованиям.
8	Внутренний оперативный контроль прецизионности и точности (ВОК) ИСО/МЭК 1996 общий словарь	Контроль выполненной работы исполнителем (лаборатории) в соответствии с установленными правилами (нормативами контроля).
9	Выборочный приемочный контроль качества анализов отдельной партии проб (ВПК) (Терминологический словарь-справочник)	Метод контроля качества, при котором решение о приемке партии принимается по результатам контроля небольшого количества проб данной партии.
10	Контроль стабильности результатов анализа МИ 2336-2002	Контроль динамики изменений показателей качества во времени.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_{ij} (x_i по ГОСТ Р ИСО 5725-6) - результат i-того измерения содержания компонента в j-той пробе, $i = 1, 2, \ldots, n$, $j = 1, 2, \ldots, m$;

$C_{0\gamma}$ (μ - по ГОСТ Р ИСО 5725-6) - установленное содержание определяемого компонента в γ-ом СО или АС, $\gamma = 1, 2, \ldots, k$;

$\sigma_{Д,r}(\Delta)$ - допустимое или приписанное среднее квадратическое отклонение (СКО) относительной погрешности, регламентирующее точность результатов анализа, выполненных по контролируемой методике, %;

$\sigma_{Д}(\Delta)$ - допустимое (приписанное) среднее квадратическое отклонение абсолютной погрешности;

$\widetilde{\sigma}_{вт}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности (экспериментальное значение);

$\widetilde{\sigma}_{сх}$ - СКО сходимости (экспериментальное значение);

Δ, Δ_r - характеристика погрешности измерения (границы интервала, в котором находится погрешность измерения), P=0,95 в абсолютной и относительной форме, соответственно;

D, D_r - норматив оперативного контроля прецизионности результатов КХА - допустимое расхождение двух результатов измерений (основного C_p и контрольного C_k), в абсолютной и относительной форме, соответственно;

K, K_r - нормативы оперативного контроля точности (погрешности) результатов КХА; допустимое отклонение результата контрольного измерения (C) от установленного значения компонента в образце для контроля (C_o) в абсолютной и относительной форме, соответственно;

$K_м$, ($K_{мг}$) - допустимое расхождение результата контрольного измерения (C) от значения компонента в рабочей пробе, полученного с помощью независимой (контрольной) методики КХА, в абсолютной и относительной форме, соответственно;

D_k, K_k, (D_{kr}, K_{kr}) - фактические значения расхождения (отклонения), рассчитанные по результатам контроля, в абсолютной (относительной) форме, соответственно.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Таблица В.1

Допустимые средние квадратические отклонения ($\sigma_{Д,r}(\Delta)$) результатов анализа (относительная погрешность), выполняемого методами III категории точности, % отн.

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		Al_2O_3	BaO	BeO	B_2O_3	V_2O_5	Bi	H_2O^-	H_2O^+
1	60,0-69,9	1,1	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	1,2	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	1,6	2,8	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	2,1	4,0	-	1,6	-	-	-	-
5	20,0-29,9	2,8	5,4	-	2,1	-	-	-	1,4
6	10,0-19,9	3,5	7,0	1,8	2,8	-	-	2,1	2,1
7	5,0-9,9	5,4	9,0	2,5	4,0	-	-	3,5	3,5
8	2,0-4,9	8,0	11	3,5	6,0	6,0	6,0	5,4	5,4
9	1,0-1,9	11	13	4,6	9,0	8,0	6,5	7,0	7,0
10	0,50-0,99	15	16	6,0	12	10	7,0	9,0	9,0
11	0,20-0,49	20	19	8,0	15	12	8,6	11	11
12	0,10-0,19	25	21	10	19	16	10	14	14
13	0,050-0,099	28	27	12	24	18	12	21	21
14	0,020-0,049	30	28	16	27	21	16	-	-
15	0,010-0,019	30	30	20	28	25	21	-	-
16	0,0050-0,0099	30	30	27	30	30	27	-	-
17	0,0020-0,0049	30	30	30	30	30	30	-	-
18	0,0010-0,0019	30	30	30	30	30	30	-	-
18	0,00050-0,00099	30	30	30	30	30	30	-	-
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	-	-
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	-	-
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	-	-

Продолжение табл.В 1

№ диа-пазо на	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид						
		WO_3	W	Ga	Ge	FeO	Fe_2O_3	Fe
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	0,7	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	1,1	0,8	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	1,4	0,9	0,7
4	30,0-39,9	-	-	-	-	1,8	1,1	0,8
5	20,0-29,9	-	-	-	-	2,3	1,4	1,0
6	10,0-19,9	-	-	-	-	2,8	2,1	1,6
7	5,0-9,9	6,0	5,4	-	-	4,3	4,3	3,0
8	2,0-4,9	7,0	6,5	-	-	6,5	7,0	5,6
9	1,0-1,9	8,0	7,5	-	-	9,3	10	9,0
10	0,50-0,99	9,0	8,6	-	-	14	13	11
11	0,20-0,49	11	10	-	-	20	17	15
12	0,10-0,19	13	12	7,0	7,0	25	21	20
13	0,050-0,099	15	14	9,0	9,0	30	25	23
14	0,020-0,049	19	18	11	11	30	28	27
15	0,010-0,019	25	23	12	13	30	30	30
16	0,0050-0,0099	30	28	15	16	30	30	30
17	0,0020-0,0049	30	30	18	20	30	30	30
18	0,0010-0,0019	30	30	21	23	30	30	30
18	0,00050-0,00099	30	30	25	26	30	30	30
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл.В 1

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид								
		Au а	*Au* б	*Au* в	*In*	*Y*	*Cd*	K_2O	*CaO*	*Co*
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	1,2	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-	-	1,4	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-
5	20,0-29,9	-	-	-	-	-	-	-	2,1	-
6	10,0-19,9	-	-	-	-	5,6	-	3,5	3,2	-
7	5,0-9,9	-	-	-	-	6,6	-	5,4	5,0	-
8	2,0-4,9	-	-	-	-	8,0	-	8,0	6,8	-
9	1,0-1,9	-	-	-	-	9,9	4,6	10	9,0	2,1
10	0,50-0,99	-	-	-	-	11,8	5,7	12	12	2,8
11	0,20-0,49	-	-	-	-	14,3	7,5	16	16	4,3
12	0,10-0,19	-	-	-	-	17,6	10	20	21	5,4
13	0,050-0,099	-	-	-	11	21,0	13	23	28	8,0
14	0,020-0,049	-	-	-	14	25,4	18	28	30	14
15	0,010-0,019	-	-	-	17	30,0	21	30	30	20
16	0,0050-0,0099	3,2	6,5	9,0	21	30,0	25	30	30	30
17	0,0020-0,0049	5,4	9,0	12	24	30,0	30	30	30	30
18	0,0010-0,0019	8,2	12	20	28	30,0	30	30	30	30
18	0,00050-0,00099	12	18	27	30	30,0	30	30	30	30
20	0,00020-0,00049	18	27	30	30	30,0	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019	27	30	30	30	30,0	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30,0	30	30	30	30

Примечание:

Au а - пробы с тонкодисперстным золотом, главным образом в сульфидах (крупностью до 0,1 мм);

Au б - пробы со средним по крупности золотом в сульфидах и кварце (крупностью до 0,6 мм);

Au в - пробы с крупным, часто видимым золотом, главным образом в кварце (крупностью более 0,6 мм).

Продолжение табл.В 1

№ диа-пазо на	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		SiO_2	Li_2O	MgO	Mn	Cu	Mo	As	Na_2O
1	60,0-69,9	0,7	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	0,8	-	1,4	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	1,0	-	1,7	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	1,3	-	1,8	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	1,9	-	2,5	1,1	-	-	-	-
6	10,0-19,9	3,2	-	3,4	1,4	-	-	-	3,5
7	5,0-9,9	5,0	-	4,6	2,0	2,1	-	-	5,4
8	2,0-4,9	6,8	5,4	6,5	2,8	3,5	-	2,3	8,0
9	1,0-1,9	9,3	6,8	9,0	3,4	5,0	2,8	4,0	10
10	0,50-0,99	12	8,5	13	5,4	7,0	5,4	5,4	12
11	0,20-0,49	17	11	16	8,0	11	8,0	8,0	16
12	0,10-0,19	21	14	21	11	14	11	10	20
13	0,050-0,099	27	18	27	17	20	15	13	24
14	0,020-0,049	30	22	30	21	25	19	18	28
15	0,010-0,019	30	25	30	24	30	24	25	30
16	0,0050-0,0099	30	26	30	28	30	30	30	30
17	0,0020-0,0049	30	28	30	30	30	30	30	30
18	0,0010-0,0019	30	30	30	30	30	30	30	30
18	0,00050-0,00099	30	30	30	30	30	30	30	30
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл.В 1

№ диа-пазо на	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид						
		Ni	Nb_2O_5	*Sn*	*Pd*	*Pt*	*nnn*	Re
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	-	-	1,4	-	-	1,4	-
6	10,0-19,9	-	-	1,8	-	-	2,1	-
7	5,0-9,9	-	5,4	2,8	-	-	3,5	-
8	2,0-4,9	-	6,0	4,3	-	-	5,4	-
9	1,0-1,9	5,0	7,5	5,7	-	-	7,0	-
10	0,50-0,99	7,1	9,3	7,5	-	-	9,0	-
11	0,20-0,49	9,6	11	9,6	-	-	11	-
12	0,10-0,19	13	13	12	-	-	14	-
13	0,050-0,099	17	16	16	-	-	21	-
14	0,020-0,049	20	19	20	12,9	13,6	-	-
15	0,010-0,019	23	22	24	14,1	15,1	-	-
16	0,0050-0,0099	25	27	30	15,3	16,4	-	-
17	0,0020-0,0049	30	30	30	16,6	18	-	16
18	0,0010-0,0019	30	30	30	18,2	19,9	-	18
18	0,00050-0,00099	30	30	30	19,7	21,6	-	20
20	0,00020-0,00049	30	30	30	21,4	23,7	-	22
21	0,00005-0,00019	30	30	30	24,4	27,3	-	25
22	0,000020-0,000049	30	30	30	27,6	30	-	30

Продолжение табл.В 1

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		Hg	*Pb*	Rb_2O	*Se*	*S*	*SrO*	*Ag*	*Sc*
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	0,8	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	1,0	-	-	-
5	20,0-29,9	-	-	-	-	1,2	-	-	-
6	10,0-19,9	-	2,1	-	-	1,5	5,0	-	-
7	5,0-9,9	-	2,8	-	-	3,3	6,5	-	-
8	2,0-4,9	-	4,7	-	-	5,4	8,0	-	-
9	1,0-1,9	5,4	6,8	10	-	7,5	10	-	12,3
10	0,50-0,99	6,0	9,0	12	3,5	10	13	-	13,9
11	0,20-0,49	7,0	11	14	4,3	12	16	-	15,9
12	0,10-0,19	9,0	14	18	5,0	14	19	-	18,5
13	0,050-0,099	11	17	21	6,5	17	23	2,5	21,0
14	0,020-0,049	14	21	25	9,0	21	29	5,0	24,1
15	0,010-0,019	17	25	30	12	26	30	7,0	28,1
16	0,0050-0,0099	21	30	30	16	28	30	9,0	30,0
17	0,0020-0,0049	26	30	30	21	30	30	12	30,0
18	0,0010-0,0019	30	30	30	28	30	30	15	30,0
18	0,00050-0,00099	30	30	30	30	30	30	18	30,0
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	20	30,0
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	25	30,0
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30,0

Продолжение табл.В 1

№ диа-пазо на	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		Sb	*Tl*	Ta_2O_5	*Te*	TiO_2	*Th*	*C*	CO_2
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	0,8	-	-	0,9
3	40,0-49,9	-	-	-	-	1,0	-	-	1,1
4	30,0-39,9	-	-	-	-	1,2	-	-	1,4
5	20,0-29,9	-	-	-	-	1,5	-	-	1,8
6	10,0-19,9	-	-	-	-	2,1	-	-	3,0
7	5,0-9,9	-	-	3,5	-	3,5	-	-	4,3
8	2,0-4,9	4,3	-	4,3	-	5,4	-	-	6,5
9	1,0-1,9	6,8	-	5,0	-	7,0	3,4	-	10
10	0,50-0,99	10	-	6,5	3,5	9,0	4,3	7,0	14
11	0,20-0,49	13	-	8,5	5,0	11	5,0	10	20
12	0,10-0,19	17	7,1	11	5,7	14	6,0	14	25
13	0,050-0,099	19	9,0	14	8,0	18	7,5	20	27
14	0,020-0,049	24	11	18	11	21	9,0	25	29
15	0,010-0,019	28	13	21	14	27	11	27	30
16	0,0050-0,0099	30	16	26	18	29	15	30	30
17	0,0020-0,0049	30	18	30	21	30	18	30	30
18	0,0010-0,0019	30	21	30	28	30	24	30	30
18	0,00050-0,00099	30	25	30	30	30	30	30	30
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30	30	30
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30	30	30
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл.В 1

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид					
		U	P_2O_5 а	P_2O_5 б	P_2O_5 в	F	CaF_2
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	1,1	-	2,0
5	20,0-29,9	-	-	-	1,6	-	2,5
6	10,0-19,9	-	-	-	2,7	-	3,5
7	5,0-9,9	-	-	-	3,2	-	5,0
8	2,0-4,9	-	3,2	-	-	6,5	7,0
9	1,0-1,9	2,5	4,3	2,1	-	8,0	9,0
10	0,50-0,99	3,2	6,0	3,2	-	10	12
11	0,20-0,49	3,5	8,2	5,0	-	12	-
12	0,10-0,19	4,6	9,3	7,5	-	14	-
13	0,050-0,099	5,7	12	10	-	17	-
14	0,020-0,049	6,8	16	13	-	20	-
15	0,010-0,019	9,0	21	20	-	22	-
16	0,0050-0,0099	12	24	23	-	25	-
17	0,0020-0,0049	14	27	25	-	27	-
18	0,0010-0,0019	16	29	27	-	29	-
18	0,00050-0,00099	18	30	29	-	30	-
20	0,00020-0,00049	20	30	30	-	30	-
21	0,00005-0,00019	25	30	30	-	30	-
22	0,000020-0,000049	30	30	30		30	-

Примечание:

P_2O_5 а - силикатные горные породы;

P_2O_5 б - железные руды;

P_2O_5 в – фосфориты.

Продолжение табл.В 1

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или оксид							
		Cr_2O_3	Cs_2O	Zn	ZrO_2	ΣРЗЭ	*La*, Pr, *Ho*, *Tm*	*Ce*, *Sm*, *Gd*	*Nd*, *Eu*, *Tb*, *Dy*, *Er*, *Yb*, *Lu*
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	1,0	-	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	1,2	-	-	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	1,5	-	1,4	1,2	-	-	-	-
6	10,0-19,9	2,0	-	2,1	1,7	-	9,2	5,6	-
7	5,0-9,9	2,5	-	2,8	2,1	3,5	10,6	6,6	-
8	2,0-4,9	3,5	-	4,6	3,2	4,7	12,3	8,0	-
9	1,0-1,9	4,5	10	6,8	5,0	6,5	14,6	9,9	12,5
10	0,50-0,99	6,0	12	9,0	7,0	8,5	16,8	11,8	14,2
11	0,20-0,49	7,0	14	11	9,0	11	19,6	14,3	16,3
12	0,10-0,19	8,5	18	14	12	16	23,2	17,6	19,0
13	0,050-0,099	10	21	18	16	21	26,6	21,0	21,5
14	0,020-0,049	11	25	21	18	25	30,0	25,4	24,7
15	0,010-0,019	14	30	25	21	30	30,0	30,0	28,7
16	0,0050-0,0099	18	30	27	24	30	30,0	30,0	30,0
17	0,0020-0,0049	21	30	29	27	30	30,0	30,0	30,0
18	0,0010-0,0019	28	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
18	0,00050-0,00099	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
20	0,00020-0,00049	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
21	0,00005-0,00019	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0
22	0,000020-0,000049	30	30	30	30	30	30,0	30,0	30,0

Таблица В. 2

Допустимые расхождения (D_r) между основным и контрольным определениями (в %) при анализе проб методами III категории (90%-ная доверительная вероятность)

$$D_r = 2{,}33 \cdot \sigma_{Д,r}(\Delta)$$

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел							
		Al_2O_3	BaO	BeO	B_2O_3	V_2O_5	Bi	H_2O^-	H_2O^+
1	60,0-69,9	2,6	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	2,8	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	3,7	6,5	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	4,9	9,3	-	3,7	-	-	-	-
5	20,0-29,9	6,5	12,6	-	4,9	-	-	-	3,3
6	10,0-19,9	8,2	16,3	4,2	6,5	-	-	4,9	4,9
7	5,0-9,9	12,6	21,0	5,8	9,3	-	-	8,2	8,2
8	2,0-4,9	18,6	25,6	8,2	14,0	14,0	14,0	12,6	12,6
9	1,0-1,9	25,6	30,3	10,7	21,0	18,6	15,1	16,3	16,3
10	0,50-0,99	35,0	37,3	14,0	28,0	23,3	16,3	21,0	21,0
11	0,20-0,49	46,6	44,3	18,6	35,0	28,0	20,0	25,6	25,6
12	0,10-0,19	58,3	48,9	23,3	44,3	37,3	23,3	32,6	32,6
13	0,050-0,099	65,2	62,9	28,0	55,9	41,9	28,0	48,9	48,9
14	0,020-0,049	69,9	65,2	37,3	62,9	48,9	37,3	-	-
15	0,010-0,019	69,9	69,9	46,6	65,2	58,3	48,9	-	-
16	0,0050-0,0099	69,9	69,9	62,9	69,9	69,9	62,9	-	-
17	0,0020-0,0049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	-	-
18	0,0010-0,0019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	-	-
19	0,00050-0,00099	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	-	-
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	-	-
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	-	-
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	-	-

Продолжение табл. В 2

№ диа-пазо-на	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел						
		WO_3	W	Ga	Ge	FeO	Fe_2O_3	Fe
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	1,6	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	2,6	1,9	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	3,3	2,1	1,6
4	30,0-39,9	-	-	-	-	4,2	2,6	1,9
5	20,0-29,9	-	-	-	-	5,4	3,3	2,3
6	10,0-19,9	-	-	-	-	6,5	4,9	3,7
7	5,0-9,9	14,0	12,6	-	-	10,0	10,0	7,0
8	2,0-4,9	16,3	15,1	-	-	15,1	16,3	13,0
9	1,0-1,9	18,6	17,5	-	-	21,7	23,3	21,0
10	0,50-0,99	21,0	20,0	-	-	32,6	30,3	25,6
11	0,20-0,49	25,6	23,3	-	-	46,6	39,6	35,0
12	0,10-0,19	30,3	28,0	16,3	16,3	58,3	48,9	46,6
13	0,050-0,099	35,0	32,6	21,0	21,0	69,9	58,3	53,6
14	0,020-0,049	44,3	41,9	25,6	25,6	69,9	65,2	62,9
15	0,010-0,019	58,3	53,6	28,0	30,3	69,9	69,9	69,9
16	0,0050-0,0099	69,9	65,2	35,0	37,3	69,9	69,9	69,9
17	0,0020-0,0049	69,9	69,9	41,9	46,6	69,9	69,9	69,9
18	0,0010-0,0019	69,9	69,9	48,9	53,6	69,9	69,9	69,9
19	0,00050-0,00099	69,9	69,9	58,3	60,6	69,9	69,9	69,9
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9

Продолжение табл. В 2

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел								
		Au а	*Au* б	*Au* в	*In*	*Y*	*Cd*	K_2O	*CaO*	*Co*
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	2,8	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-	-	3,3	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	-	-	-	4,2	-
5	20,0-29,9	-	-	-	-	-	-	-	4,9	-
6	10,0-19,9	-	-	-	-	13,0	-	8,2	7,5	-
7	5,0-9,9	-	-	-	-	15,4	-	12,6	11,7	-
8	2,0-4,9	-	-	-	-	18,6	-	18,6	15,8	-
9	1,0-1,9	-	-	-	-	23,1	10,7	23,3	21,0	4,9
10	0,50-0,99	-	-	-	-	27,5	13,3	28,0	28,0	6,5
11	0,20-0,49	-	-	-	-	33,3	17,5	37,3	37,3	10,0
12	0,10-0,19	-	-	-	-	41,0	23,3	46,6	48,9	12,6
13	0,050-0,099	-	-	-	25,6	48,9	30,3	53,6	65,2	18,6
14	0,020-0,049	-	-	-	32,6	59,2	41,9	65,2	69,9	32,6
15	0,010-0,019	-	-	-	39,6	69,9	48,9	69,9	69,9	46,6
16	0,0050-0,0099	7,5	15,1	21,0	48,9	69,9	58,3	69,9	69,9	69,9
17	0,0020-0,0049	12,6	21,0	28,0	55,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
18	0,0010-0,0019	19,1	28,0	46,6	65,2	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
19	0,00050-0,00099	28,0	41,9	62,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
20	0,00020-0,00049	41,9	62,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
21	0,00005-0,00019	62,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9

Примечание:

Au а - пробы с тонкодисперсным золотом, главным образом в сульфидах (крупностью до 0,1 мм);

Au б - пробы со средним по крупности золотом в сульфидах и кварце (крупностью до 0,6 мм);

Au в - пробы с крупным, часто видимым золотом, главным образом в кварце (крупностью более 0,6 мм).

Продолжение табл. В 2

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел							
		SiO_2	Li_2O	MgO	Mn	Cu	Mo	As	Na_2O
1	60,0-69,9	1,6	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	1,9	-	3,3	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	2,3	-	4,0	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	3,0	-	4,2	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	4,4	-	5,8	2,6	-	-	-	-
6	10,0-19,9	7,5	-	7,9	3,3	-	-	-	8,2
7	5,0-9,9	11,7	-	10,7	4,7	4,9	-	-	12,6
8	2,0-4,9	15,8	12,6	15,1	6,5	8,2	-	5,4	18,6
9	1,0-1,9	21,7	15,8	21,0	7,9	11,7	6,5	9,3	23,3
10	0,50-0,99	28,0	19,8	30,3	12,6	16,3	12,6	12,6	28,0
11	0,20-0,49	39,6	25,6	37,3	18,6	25,6	18,6	18,6	37,3
12	0,10-0,19	48,9	32,6	48,9	25,6	32,6	25,6	23,3	46,6
13	0,050-0,099	62,9	41,9	62,9	39,6	46,6	35,0	30,3	55,9
14	0,020-0,049	69,9	51,3	69,9	48,9	58,3	44,3	41,9	65,2
15	0,010-0,019	69,9	58,3	69,9	55,9	69,9	55,9	58,3	69,9
16	0,0050-0,0099	69,9	60,6	69,9	65,2	69,9	69,9	69,9	69,9
17	0,0020-0,0049	69,9	65,2	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
18	0,0010-0,0019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
19	0,00050-0,00099	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9

Продолжение табл. В 2

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел						
		Ni	Nb_2O_5	*Sn*	*Pd*	*Pt*	*nnn*	Re
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	-	-	3,3	-	-	3,3	-
6	10,0-19,9	-	-	4,2	-	-	4,9	-
7	5,0-9,9	-	12,6	6,5	-	-	8,2	-
8	2,0-4,9	-	14,0	10,0	-	-	12,6	-
9	1,0-1,9	11,7	17,5	13,3	-	-	16,3	-
10	0,50-0,99	16,5	21,7	17,5	-	-	21,0	-
11	0,20-0,49	22,4	25,6	22,4	-	-	25,6	-
12	0,10-0,19	30,3	30,3	28,0	-	-	32,6	-
13	0,050-0,099	39,6	37,3	37,3	-	-	48,9	-
14	0,020-0,049	46,6	44,3	46,6	30,1	31,7	-	-
15	0,010-0,019	53,6	51,3	55,9	32,9	35,2	-	-
16	0,0050-0,0099	58,3	62,9	69,9	35,6	38,2	-	-
17	0,0020-0,0049	69,9	69,9	69,9	38,7	41,9	-	37,3
18	0,0010-0,0019	69,9	69,9	69,9	42,4	46,4	-	41,9
19	0,00050-0,00099	69,9	69,9	69,9	45,9	50,3	-	46,6
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	49,9	55,2	-	51,3
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	56,9	63,6	-	58,3
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	64,3	69,9	-	69,9

Продолжение табл. В 2

№ диа-пазо-на	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел							
		Hg	*Pb*	Rb_2O	*Se*	*S*	*SrO*	*Ag*	*Sc*
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	1,9	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	-	2,3	-	-	-
5	20,0-29,9	-	-	-	-	2,8	-	-	-
6	10,0-19,9	-	4,9	-	-	3,5	11,7	-	-
7	5,0-9,9	-	6,5	-	-	7,7	15,1	-	-
8	2,0-4,9	-	11,0	-	-	12,6	18,6	-	-
9	1,0-1,9	12,6	15,8	23,3	-	17,5	23,3	-	28,7
10	0,50-0,99	14,0	21,0	27,96	8,2	23,3	30,3	-	32,4
11	0,20-0,49	16,3	25,6	32,62	10,0	28,0	37,3	-	37,0
12	0,10-0,19	21,0	32,6	41,94	11,7	32,6	44,3	-	43,1
13	0,050-0,099	25,6	39,6	48,93	15,1	39,6	53,6	5,8	48,9
14	0,020-0,049	32,6	48,9	58,25	21,0	48,9	67,6	11,7	56,2
15	0,010-0,019	39,6	58,3	69,9	28,0	60,6	69,9	16,3	65,5
16	0,0050-0,0099	48,9	69,9	69,9	37,3	65,2	69,9	21,0	69,9
17	0,0020-0,0049	60,6	69,9	69,9	48,9	69,9	69,9	28,0	69,9
18	0,0010-0,0019	69,9	69,9	69,9	65,2	69,9	69,9	35,0	69,9
19	0,00050-0,00099	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	41,9	69,9
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	46,6	69,9
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	58,3	69,9
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9

Продолжение табл. В 2

№ диа-пазо-на	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел							
		Sb	*Tl*	Ta_2O_5	*Te*	TiO_2	*Th*	*C*	CO_2
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	1,9	-	-	2,1
3	40,0-49,9	-	-	-	-	2,3	-	-	2,6
4	30,0-39,9	-	-	-	-	2,8	-	-	3,3
5	20,0-29,9	-	-	-	-	3,5	-	-	4,2
6	10,0-19,9	-	-	-	-	4,9	-	-	7,0
7	5,0-9,9	-	-	8,2	-	8,2	-	-	10,0
8	2,0-4,9	10,0	-	10,0	-	12,6	-	-	15,1
9	1,0-1,9	15,8	-	11,7	-	16,3	7,9	-	23,3
10	0,50-0,99	23,3	-	15,1	8,2	21,0	10,0	16,3	32,6
11	0,20-0,49	30,3	-	19,8	11,7	25,6	11,7	23,3	46,6
12	0,10-0,19	39,6	16,5	25,6	13,3	32,6	14,0	32,6	58,3
13	0,050-0,099	44,3	21,0	32,6	18,6	41,9	17,5	46,6	62,9
14	0,020-0,049	55,9	25,6	41,9	25,6	48,9	21,0	58,3	67,6
15	0,010-0,019	65,2	30,3	48,9	32,6	62,9	25,6	62,9	69,9
16	0,0050-0,0099	69,9	37,3	60,6	41,9	67,6	35,0	69,9	69,9
17	0,0020-0,0049	69,9	41,9	69,9	48,9	69,9	41,9	69,9	69,9
18	0,0010-0,0019	69,9	48,9	69,9	65,2	69,9	55,9	69,9	69,9
19	0,00050-0,00099	69,9	58,3	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9

Продолжение табл. В 2

№ диа-пазо-на	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел					
		U	P_2O_5 а	P_2O_5 б	P_2O_5 в	F	CaF_2
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	-	-	-	2,6	-	4,7
5	20,0-29,9	-	-	-	3,7	-	5,8
6	10,0-19,9	-	-	-	6,3	-	8,2
7	5,0-9,9	-	-	-	7,5	-	11,7
8	2,0-4,9	-	7,5	-	-	15,1	16,3
9	1,0-1,9	5,8	10,0	4,9	-	18,6	21,0
10	0,50-0,99	7,5	14,0	7,5	-	23,3	28,0
11	0,20-0,49	8,2	19,1	11,7	-	28,0	-
12	0,10-0,19	10,7	21,7	17,5	-	32,6	-
13	0,050-0,099	13,3	28,0	23,3	-	39,6	-
14	0,020-0,049	15,8	37,3	30,3	-	46,6	-
15	0,010-0,019	21,0	48,9	46,6	-	51,3	-
16	0,0050-0,0099	28,0	55,9	53,6	-	58,3	-
17	0,0020-0,0049	32,6	62,9	58,3	-	62,9	-
18	0,0010-0,0019	37,3	67,6	62,9	-	67,6	-
19	0,00050-0,00099	41,9	69,9	67,6	-	69,9	-
20	0,00020-0,00049	46,6	69,9	69,9	-	69,9	-
21	0,00005-0,00019	58,3	69,9	69,9	-	69,9	-
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9		69,9	-

Примечание:

P_2O_5 а - силикатные горные породы;

P_2O_5 б - железные руды;

P_2O_5 в - фосфориты.

Продолжение табл. В 2

№ диапазона	Диапазоны измерений, %	Элемент или окисел							
		Cr_2O_3	Cs_2O	Zn	ZrO_2	ΣРЗЭ	La, Pr, Ho, Tm	Ce, Sm, Gd	Nd, Eu, Tb, Dy, Er, Yb, Lu
1	60,0-69,9	-	-	-	-	-	-	-	-
2	50,0-59,9	-	-	-	-	-	-	-	-
3	40,0-49,9	2,3	-	-	-	-	-	-	-
4	30,0-39,9	2,8	-	-	-	-	-	-	-
5	20,0-29,9	3,5	-	3,3	2,8	-	-	-	-
6	10,0-19,9	4,7	-	4,9	4,0	-	21,4	13,0	-
7	5,0-9,9	5,8	-	6,5	4,9	8,2	24,7	15,4	-
8	2,0-4,9	8,2	-	10,7	7,5	11,0	28,7	18,6	-
9	1,0-1,9	10,5	23,3	15,8	11,7	15,1	34,0	23,1	29,1
10	0,50-0,99	14,0	28,0	21,0	16,3	19,8	39,1	27,5	33,1
11	0,20-0,49	16,3	32,6	25,6	21,0	25,6	45,7	33,3	38,0
12	0,10-0,19	19,8	41,9	32,6	28,0	37,3	54,1	41,0	44,3
13	0,050-0,099	23,3	48,9	41,9	37,3	48,9	62,0	48,9	50,1
14	0,020-0,049	25,6	58,3	48,9	41,9	58,3	69,9	59,2	57,6
15	0,010-0,019	32,6	69,9	58,3	48,9	69,9	69,9	69,9	66,9
16	0,0050-0,0099	41,9	69,9	62,9	55,9	69,9	69,9	69,9	69,9
17	0,0020-0,0049	48,9	69,9	67,6	62,9	69,9	69,9	69,9	69,9
18	0,0010-0,0019	65,2	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
19	0,00050-0,00099	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
20	0,00020-0,00049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
21	0,00005-0,00019	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9
22	0,000020-0,000049	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9	69,9

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)

Форма журнала внутреннего контроля прецизионности результатов КХА

№ партии проб _____
Дата поступления проб на анализ _____
Измеряемый элемент _____
Методика измерения _____
Число проб в партии _____
Число проб контрольной выборке _____

Основные определения в выборке (C_p)	Контрольные определения в выборке (C_k)	Расхождение, % отн. $D_{K,r}$ (формула 2)	Норматив контроля, % отн. D_r	Отношение $D_{K,r}/D_r$	Заключение о годности результата (партии)

Пояснение к заполнению журнала оперативного контроля прецизионности и точности результатов количественных измерений.

1. Рекомендуется вести отдельные журналы по каждой специализированной лаборатории (химической, ядерно-физической, спектральной, рентгеноспектральной).

2. Для каждого измеряемого компонента выделяется в журнале несколько страниц. Для удобства пользования журнал следует подготовить как алфавитный указатель, заменив алфавит символами измеряемых компонентов.

3. В графе «Заключение о годности партии» в случае хорошего качества анализа указывают: «партия принята»; при выявлении брака - «партия забракована, необходим переход на жесткий контроль».

В последнем случае методист или руководитель данной специализированной лаборатории выясняет причину брака и сообщает ее группе контроля. В графе «Заключение ....» об этом делается запись.

4. В конце первого полугодия и в конце года подсчитывается процент брака по специализированным лабораториям и отдельно по исполнителям анализа и записывают эти данные на последней странице контрольного журнала.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(рекомендуемое)

Таблица Д. 1

Форма регистрации результатов контроля во время проверки подконтрольности процедуры выполнения КХА с использованием СО (АС)

НД на методику КХА	Шифр СО (АС)	Измеряемый компонент	Аттестованное значение, C_o	Результаты КХА C_i	Среднее значение $\bar{C}_i$	Отклонение среднего от аттестованного	Норматив ВОК точности, K	Норматив ВОК воспроизводимости, D	Выводы по результатам Контроля

Таблица Д. 2

Форма регистрации ВОК точности с применением другой методики

№ пп	Номер пробы	Результаты анализа		Расхождения $K_K = (C - C_k)$	Норматив контроля $K_м$	Выводы
		основной, C	контрольный, C_k			

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
(рекомендуемое)

ВНУТРЕННИЙ ОПЕРАТИВНЫЙ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ С ПОМОЩЬЮ КОНТРОЛЬНОГО НАБОРА ДВУХ СО (ИЛИ ДВУХ АС, ИЛИ СО И АС)

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1 Внутрилабораторный контроль с помощью графоаналитического метода выполняется систематически при количественных анализах горных пород, твердых негорючих полезных ископаемых и продуктов их переработки.

1.2 Этот метод может быть использован при:

а) внутреннем оперативном контроле погрешности измерений, а также ее систематической и случайной составляющих, полученных исполнителем по конкретной методике в процессе текущих измерений (ВОК);

б) внутреннем статистическом контроле на основе обобщения результатов ВОК и ВПК за большой промежуток времени (полгода, год), включающий графическую оценку качества работы лабораторий (конкретных исполнителей, методик анализа в целом) и количественную оценку погрешности КХА за контролируемый период.

1.3 При оперативном контроле качества результатов анализа настоящая методика в отличие от ОСТ 41-08-262-86 и п. 5.7 настоящего НД позволяет по минимальному экспериментальному материалу оценивать соответствие случайной и систематической погрешностей анализа допустимым значениям и таким образом контролировать качество анализов во время их выполнения.

1.4 Сущность данного метода состоит в графической интерпретации результатов анализа контрольного набора (двух СО или двух АС, или СО и АС) для определенного диапазона содержаний компонента.

1.5 Графоаналитический внутрилабораторный контроль выполняется по результатам анализа контрольного набора, состоящего из двух СО или двух АС, или СО и АС близкого состава.

1.6 Для контроля используются государственные (ГСО) и отраслевые (ОСО) стандартные образцы состава, аттестованные смеси, изготовленные на основе ГСО и ОСО. Методика приготовления АС изложена в РМГ 60-2003 и ОСТ 41-08-262-86. Не разрешается использовать для контроля те СО, которые применяются для градуирования измерительной аппаратуры.

1.7 Общий химический и гранулометрический состав контрольного набора не должен отличаться от состава анализируемых проб настолько, чтобы потребовалось изменить методику проведения анализа.

1.8 Для каждого контролируемого диапазона содержаний, в котором соблюдается постоянство относительной (абсолютной) случайной погрешности анализа, используют один контрольной набор. Содержание измеряемого компонента в первом СО или АС (первая составляющая контрольного набора) соответствует приблизительно началу, а во втором СО или АС (вторая составляющая контрольного набора) - концу контролируемого диапазона.

1.9 Для контроля КХА в удвоенном диапазоне содержаний (табл. В. 1) может быть использован один контрольный набор, т.к. различие относительных погрешностей анализа ($\sigma_{Д,r}$) в объединенном диапазоне статистически незначимо.

1.10 Контрольный набор (два СО или два АС, или СО и АС) в зашифрованном виде включают в партию рядовых проб каждого аналитика. Для каждой составляющей контрольного набора должно быть получено по два параллельных результата анализа, из которых берется средний результат, т.е. для контрольного набора получают два средних результата анализа.

1.11 Составляющие контрольного набора анализируют в разные дни, с разными партиями, в зашифрованном виде, т.е. первая составляющая контрольного набора в один день, другая составляющая - через несколько дней. Разница во времени не более одного месяца.

2 АЛГОРИТМ ПРОВЕДЕНИЯ ВОК С ПРИМЕНЕНИЕМ ГРАФО-АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ

2.1 По этому методу для каждого компонента подготавливается график в прямоугольной системе координат (X и Y), масштабы по осям X и Y должны быть равными. По оси X откладывают установленное содержание контролируемого компонента (x_0) первой составляющей контрольного набора, а по оси Y - второй составляющей контрольного набора (y_0).

2.2 Через установленные содержания измеряемого компонента контрольного набора (x_0, y_0) проводят соответственно вертикальную и горизонтальную линии с точкой пересечения О (x_0, y_0), которые делят график на четыре квадранта (рис. 1).

2.3 Для оценки точности анализа аналитика по оси X откладывают измеренное содержание компонента в первой составляющей контрольного набора – x_i, по оси Y – второй составляющей контрольного набора - y_i. В результате этого построения получают фигуративную точку A_i (x_i, y_i), представляющую собой парный результат анализа контрольного набора, выполненного аналитиком.

2.4 Для графической интерпретации точки A_i (x_i, y_i) пользуются образом случайного вектора $\vec{R}_i$, который представляет парный результат анализа контрольного набора. Расположение этого вектора в прямоугольной системе координат дает первое представление о типе погрешностей анализа (систематической или случайной).

2.4.1 При выполнении процедуры контроля возможны варианты:

1) оба результата высокие, (++) (I квадрант);

2) оба результата низкие, (– –) (III квадрант),

3) высокие по X, низкие по Y, (+–) (IV квадрант),

4) низкие по X, высокие по Y, (–+) (II квадрант).

2.4.2 Каждый квадрант идентифицирует различные эффекты, которые позволяют интерпретировать результаты исполнителей. Попадание результатов в I и III квадранты показывает наличие систематических погрешностей, например, вследствие плохой градуировки прибора, неправильно приготовленных стандартов, дефектной методики и т.д.; попадание результатов во II и IV квадранты показывает наличие случайной погрешности результатов анализа.

2.5 Для количественной оценки показателей качества работы аналитика или методики анализа (случайной и систематической составляющих погрешности измерения) вектор $\vec{R}_i$ раскладывают на систематическую ($\vec{\delta}_i$) и случайную ($\vec{S}_i$) компоненты, которые отражают влияние указанных погрешностей.

2.5.1 Для выделения систематической компоненты ($\vec{\delta}_i$) получают проекцию вектора $\vec{R}_i$ на главную диагональную прямую (I-III), проходящую через центр распределения переменных (x_0, y_0) под углом 45° к оси абсцисс (прямая выражает свойство равного приращения

2.5.2 Другую компоненту ($\vec{S}_i$), которая отражает случайный фактор, получают, проецируя вектор $\vec{R}_i$ на вспомогательную диагональную прямую (II-IV), перпендикулярную главной, которая также проходит через центр распределения переменных (x_0, y_0) под углом в 135° к оси абсцисс.

2.5.4 В качестве допустимых значений (нормативов контроля) для систематической составляющей по диагонали I-III приняты:

$$K = \pm B \cdot \sigma_Д(\Delta), \qquad (B = 0{,}8),$$

где $\sigma_Д(\Delta)$ – допустимое среднеквадратическое отклонение абсолютной погрешности для содержаний компонента контрольного набора в контролируемом диапазоне в соответствии с табл. 1 приложения В.

Абсолютное значение допустимого СКО рассчитывают по формуле:

$$\sigma_Д(\Delta) = \frac{\sigma_{Д,r}(\Delta) \cdot [(x_0 + y_0)/2]}{100},$$

где $\sigma_{Д,r}(\Delta)$ – допустимое среднеквадратическое отклонение относительной погрешности (табл. 1, Приложение В);

x_0 и y_0 – установленные содержания компонента соответственно в X и Y составляющих контрольного набора.

Значения контрольных границ $\pm B \cdot \sigma_Д(\Delta)$ откладывают вправо и влево от т. О (x_0, y_0) по диагонали I-III, в масштабе построения контрольной карты. Через полученные точки проводят линии, параллельные диагонали II – IV, которые ограничивают контрольную область для компоненты $\vec{\delta}_i$.

2.5.5 Систематическая составляющая суммарной погрешности рядовых определений, выполненных за период контроля (рис. 2), считается:

а) практически незначимой, если вектор $\vec{\delta}_i$, попадает в область ($\pm B \cdot \sigma_Д(\Delta)$), обозначенную вдоль I-III диагонали;

б) значимой, если вектор $\vec{\delta}_i$ выходит за границы области ($\pm B \cdot \sigma_Д(\Delta)$).

2.5.6 Допустимые значения (нормативы контроля) для случайной составляющей ($\vec{S}_i$) рассчитывают по формуле 3:

при $n = 2$ и P=0,68 $D_2 = 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta)$,

при $n = 2$ и P=0,90 $D_2 = 2{,}33 \cdot \sigma_Д(\Delta)$,

Значения контрольных границ $\pm Q \cdot \sigma_Д(\Delta)$ откладывают вправо и влево от т.0 (x_0, y_0) по диагонали II-IV (рис. 2) в масштабе построения контрольной карты. Через полученные точки проводят линии, параллельные диагонали I-III, которые ограничивают область для компоненты $\vec{S}_i$.

2.5.7 Величина случайной составляющей погрешности рядовых измерений, выполненных за период контроля (рис. 2), считается:

а) удовлетворительной, если вектор $\vec{S}_i$ попадает в область ($\pm Q(P,n) \cdot \sigma_Д(\Delta)$), обозначенную вдоль II-IV диагонали;

б) неудовлетворительной, если вектор $\vec{S}_i$ выходит за границы области ($\pm 2{,}33 \cdot \sigma_Д(\Delta)$, при P=0,90).

2.5.8 Контрольные границы систематической и случайной составляющих погрешности анализа образуют контрольный прямоугольник Q – доверительную область (рис. 2), которая характеризует область контролируемых результатов с удовлетворительным качеством анализов.

2.5.9 Результаты анализа партии рядовых проб считаются принятыми и подлежат сдаче заказчику, если точка A_i (x_i, y_i), представляющая собой парный результат контрольного набора для каждого анализируемого диапазона, попадает в контрольный прямоугольник Q.

Если точка A_i (x_i, y_i) контрольного набора, представляющего какой-либо диапазон, находится вне контрольного прямоугольника Q, то следует передать на повторный анализ часть рядовых проб, относящихся к этому диапазону.

2.5.10 **Пример** оценки результатов анализа рядовых проб с помощью графоаналитического метода.

Контролируются результаты фотометрического определения WO_3 (методика анализа III категории точности, НСАМ 82-Х) рядовых проб в диапазоне содержаний 0,1-0,49 ($\sigma_{Д,r}(\Delta) = 11\%$), полученные конкретным исполнителем «А».

Для построения контрольной карты используют результаты измерения WO_3, полученные при текущем контроле в зашифрованном контрольном наборе (x_o, y_o). Исходные данные представлены в таблице Е 1.

В соответствии с п. 2 строится контрольная карта (масштаб: 1 см = 0,010%), на которую наносятся т. A_i (x_i, y_i) и контрольные границы для оценки качества анализов (рис. 3).

Контрольные границы для оценки систематической составляющей погрешности в соответствии с п. 2.5.4 определяются, исходя из условий (1): $\pm B \cdot \sigma_Д(\Delta) = \pm 0{,}8 \cdot (3{,}9 \cdot 10^{-2}) = \pm 0{,}03$.

Таблица Е. 1

Контрольный набор	Составляющие	
	X	Y
Наименование	ГСО 2039-81	ГСО 2040-81
Установленное содержание WO_3, %	$X = x_0 = 0{,}22$	$Y = y_0 = 0{,}49$
Средний результат контрольного анализа	$x_A = 0{,}25$	$y_A = 0{,}53$
$\sigma_Д(\Delta)$, % (абс.)	$\sigma_Д(\Delta) = \frac{11 \cdot ((0{,}22 + 0{,}49)/2)}{100} = 3{,}91 \cdot 10^{-2}$	

От т.0 (x_0, y_0) вправо и влево по диагонали I-III в принятом масштабе откладывается рассчитанная величина и через полученные точки проводятся две линии, параллельные диагонали II-IV.

Для оценки случайной составляющей погрешности в соответствии с п. 2.5.6. на контрольную карту от т.0 (x_i, y_i) вправо и влево по диагонали II-IV откладываются в принятом масштабе контрольные границы (п. 2.5.6), равные $\pm 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta) = \pm 0{,}054$ и $\pm 2{,}33 \cdot \sigma_Д(\Delta) = 2{,}33 \cdot (3{,}9 \cdot 10^{-2}) = \pm 0{,}09$.

Как видно из рис. 3 т. А лежит вне контрольного прямоугольника Q, который представляет собой область удовлетворительных результатов.

Вывод: Так как результаты контроля свидетельствуют о неудовлетворительном ходе анализа в течение контролируемого периода, результаты анализа рядовых проб бракуются.

3 ВНУТРЕННИЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ (ВСК) С ПРИМЕНЕНИЕМ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА

3.1 Графоаналитический метод позволяет:

оценить качество работы разных исполнителей по определению конкретного компонента в определенном диапазоне содержаний в течение:

- контролируемого периода, выполненных по одной (или разным методикам);
- провести сравнение степени освоения различных методик по определению конкретного компонента в лаборатории;
- провести сравнение качества работы лаборатории по определению конкретного компонента в заданном диапазоне содержаний.

3.2 Решение указанных выше задач включает два этапа:

1) визуальную оценку результатов анализов (графическая интерпретация результатов) - п. 2.4.;

2) графоаналитическая оценка (оценка приемлемой точности результатов КХА) с применением контрольных прямоугольников – доверительных областей – п. 2.5.

3.3 Для оценки качества работы исполнителей (методик анализа) в исследуемом интервале содержаний за контролируемый промежуток времени (квартал, полгода, год) используются все результаты текущего контроля, выполненного как на основе одного определенного контрольного набора (два СО или двух АС, или СО и АС) (п. 4), так и нескольких контрольных наборов.

3.4 При сравнении качества работы (исполнителей, методик анализа), наносимая на контрольную карту фигуративная точка A_i, соответствует среднему результату анализа, полученного из единичных результатов измерений контрольного набора.

3.5 Для выполнения первого и второго этапа для каждого компонента в определенном диапазоне содержаний (п. 1.8 и 1.9) строят график согласно п. 2.1. и 2.2., на который наносят фигуративные точки A_i, представляющие результаты анализа контрольного набора, полученные конкретными исполнителями по конкретной методике в течение контролируемого периода.

3.6 Графическая интерпретация результатов проводится согласно п. 2.4.

3.7 Для графоаналитической оценки результатов строится контрольный прямоугольник Q в соответствии с п. 2.5.

3.8. Качество анализов, выполненных за период контроля, признается (рис. 4):

а) хорошим, если результаты попадают в область:

$$\begin{cases} K = \pm 0{,}8\,\sigma_Д(\Delta) \\ D \quad \pm 1{,}4\,\sigma_Д(\Delta) \end{cases}$$ – контрольный прямоугольник Q_1;

б) удовлетворительным, если результаты попадают в область:

$$\begin{cases} K = \pm 0{,}8\,\sigma_Д(\Delta) \\ \pm 1{,}4\,\sigma_Д(\Delta) \le D \le \pm 2{,}3\,\sigma_Д(\Delta) \end{cases}$$ - контрольный прямоугольник Q_2;

в) неудовлетворительным, если точки исполнителей попадают за пределы контрольного прямоугольника Q_2, что означает наличие существенных погрешностей по двум переменным.

3.9 **Пример** оценки и ранжирования качества работы разных исполнителей.

Для оценки и ранжирования качества работы исполнителей по определению WO_3 в диапазоне содержаний 0,1-0,49 ($\sigma_{Д,r}(\Delta) = 11\%$) использовались средние результаты из восьми единичных определений, полученные с помощью методик III категории точности (ФМ, НСАМ 82-Х и РРМ, НСАМ 99-ЯФ) при текущем контроле в зашифрованном наборе (x_0, y_0) (табл. Е. 2):

Таблица Е 2

Контрольный набор		Составляющие					
		X			Y		
Наименование		ГСО 2039-81			ГСО 2040-81		
Установленное содержание WO_3, % абс.		$X = x_0 = 0{,}22$			$Y = y_0 = 0{,}49$		
$\sigma_Д(\Delta)$, % (абс.)		$\sigma_Д(\Delta) = \frac{11 \cdot ((0{,}22 + 0{,}49)/2)}{100} = 3{,}91 \cdot 10^{-2}$					
Методика анализа		ФМ, НСАМ 82-Х (о)			РРМ, НСАМ 99-ЯФ (Δ)		
Шифр исполнителя		1	2	3	4	5	6
Средний результат анализа	x_i	0,218	0,182	0,170	0,250	0,200	0,230
(контрольного набора (п.4.3.)	y_i	0,477	0,380	0,560	0,450	0,460	0,512

В соответствии с п. 2 строится контрольная карта (масштаб: 1 см = 0,010%), на которую наносятся контрольные границы для оценки качества анализов и результаты исполнителей (рис. 5).

При нанесении контрольных границ для оценки систематической составляющей погрешности: $K = \pm B \cdot \sigma_Д(\Delta) = \pm 0{,}8 \cdot (3{,}91 \cdot 10^{-2}) = \pm 0{,}03$ и случайной составляющей погрешности $D = \pm 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta) = 1{,}4 \cdot (3{,}91 \cdot 10^{-2}) = \pm 0{,}054$ и $D = \pm 2{,}33 \cdot \sigma_Д(\Delta) = 2{,}33 \cdot (3{,}9 \cdot 10^{-2}) = \pm 0{,}09$ получают следующие контрольные прямоугольники:

а) прямоугольник Q_1 (хорошее качество):

$$K = \pm B \cdot \sigma_Д(\Delta) = \pm 0{,}03,$$

$$D = \pm 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta) = \pm 0{,}054;$$

б) прямоугольник Q_2 (удовлетворительное качество):

$$K = \pm B \cdot \sigma_Д(\Delta) = \pm 0{,}03$$

$$\pm 0{,}054 \cdot \sigma_Д(\Delta) \le D \le \pm 0{,}09.$$

Результаты графической оценки качества анализов исполнителей, а также оценки отдельных составляющих погрешности на основании рис. 5 приведены в таблице Е 3.

Таблица Е 3

Шифр исполнителя	Методика анализа	Качество работы	Оценка составляющих суммарной погрешности	
			Систематической	случайной
1	ФМ	хорошее (прямоуг. Q_1)	незначима	$< 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta)$
6	РРМ	- « -	незначима	$< 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta)$
4	ФМ	- « -	незначима	$< 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta)$
3	ФМ	удовлетворительное (прямоуг. Q_2)	незначима	$1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta) < \vec{S} < 2{,}33 \cdot \sigma_Д(\Delta)$
5	РРМ	неудовлет. (вне прямоуг. Q_2)	значима	$< 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta)$
2	ФМ	- « -	значима	$< 1{,}4 \cdot \sigma_Д(\Delta)$

Анализ рис. 5 позволяет также провести ранжирование качества работы исполнителей по правильности и прецизионности: качество тем хуже, чем длиннее вектор $\vec{\delta}_i$ и $\vec{S}_i$ соответствующей диагонали.

На основании вышесказанного ранжируем по правильности: $4 \to 1 \to 3 \to 6 \to 5 \to 2$ и прецизионности: $5 \to 1 \to 6 \to 4 \to 2 \to 3$.

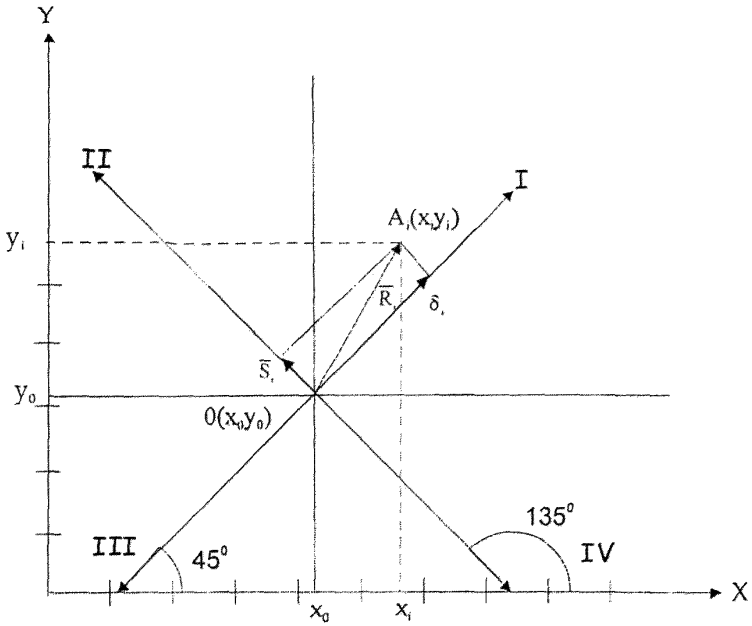

Рис. 1. Построение контрольной карты.

т.О (x_0, y_0)	– центр распределений переменных x и y;
x_0 и y_0	– установленные содержания компонента, соответственно в X и Y составляющих контрольного набора;
x_i и y_i	– контрольные определения компонента, соответственно в X и Y составляющих контрольного набора;
т. A_i (x_i, y_i)	– парный результат контрольного набора;
$\vec{R}_i$	– погрешность анализа;
$\vec{\delta}_i$	– систематическая составляющая погрешности;
$\vec{S}_i$	– случайная составляющая погрешности;
I, II, III, IV	– квадранты.

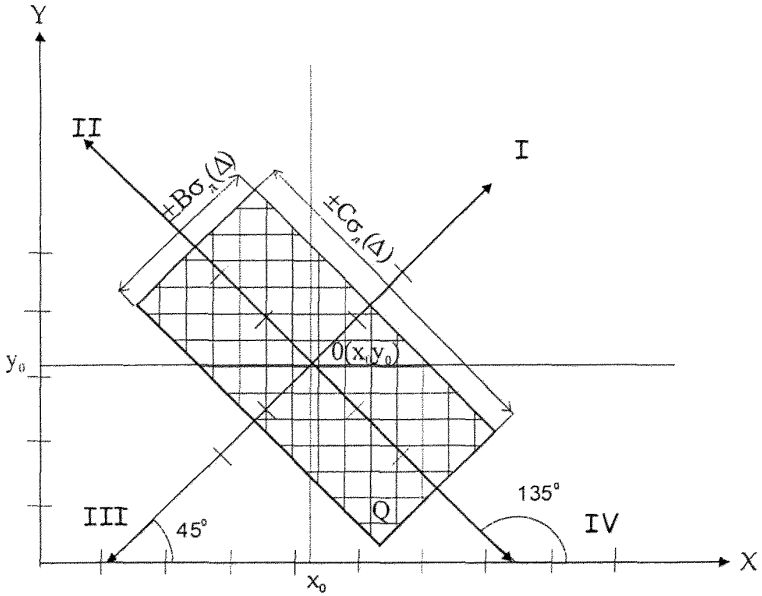

Рис. 2. Построение контрольных границ.

I–III	– диагональ систематической составляющей погрешности;
II-IV	– диагональ случайной составляющей погрешности;
$\pm B \cdot \sigma_Д(\Delta)$	– контрольная область систематической составляющей погрешности;
$\pm Q(P,n) \cdot \sigma_Д(\Delta)$	– контрольная область случайной составляющей погрешности
Прямоугольник Q	– контрольная область удовлетворительного качества анализов.

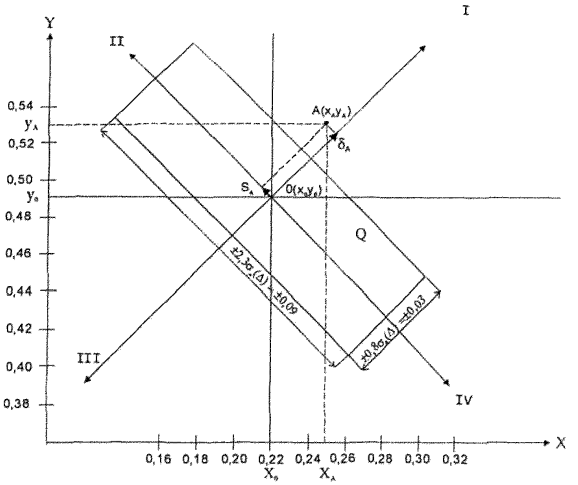

Рис. 3. Пример оценки качества рядовых определений.

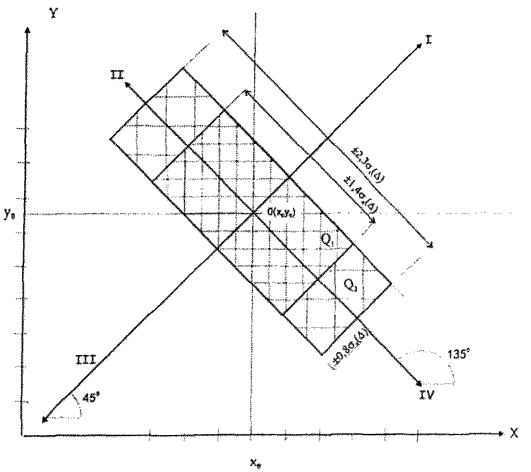

Рис. 4.
Построение контрольных прямоугольников
для оценки качества работы.

Прямоугольник Q_1 – хорошее качество,
Прямоугольник Q_2 – удовлетворительное качество.

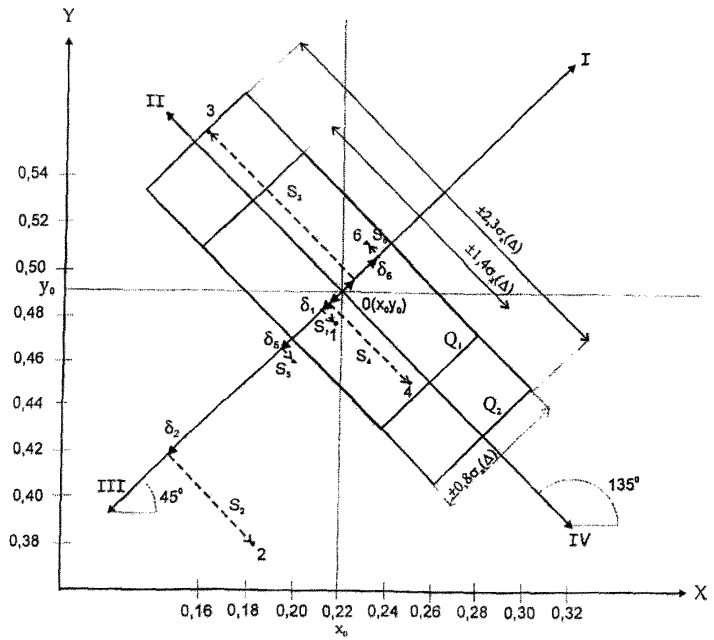

Рис. 5

Пример оценки качества работы исполнителей по определению WO_3.

• - ФМ (НСАМ 82-Х)
Δ - РРМ (НСАМ 99-ЯФ)

[1] При объединенном интервале берется усредненное значение $\sigma_{Д,r}(\Delta)$.

[2] Для ранжирования методик анализа берется одинаковое число результатов по каждой методике.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж
(справочное)

МАТЕМАТИКО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица Ж.1

Значения критерия Стьюдента (t – *критерия*) (двухсторонний критерий)

f	$t_{0,95}$	$t_{0,90}$
1	12,71	6,31
2	4,30	2,91
3	3,18	2,35
4	2,78	2,13
5	2,57	2,02
6	2,45	1,94
7	2,37	1,90
8	2,31	1,86
9	2,26	1,83
10	2,23	1,81
11	2,20	1,80
12	2,18	1,78
13	2,16	1,77
14	2,15	1,76
15	2,13	1,75
16	2,12	1,75
17	2,11	1,74
18	2,10	1,73
19	2,09	1,73
20	2,09	1,73
21	2,08	1,72
22	2,07	1,72
23	2,07	1,71
24	2,06	1,71
25	2,06	1,71
26	2,06	1,71
27	2,05	1,70
28	2,05	1,70
29	2,04	1,70
30	2,04	1,70
40	2,02	1,68
60	2,00	1,67
120	1,98	1,66

Таблица Ж.2

Значение t' - *критерия* (Р=0,95) при объеме выборки m

m	t'	m	t'
2	3,157	7	0,263
3	0,885	8	0,230
4	0,529	9	0,205
5	0,388	10	0,186
6	0,312	11	0,170

Заказ №2 Доп. тираж 15 экз.
РИС ВИМС, 2009 г.

gost.e-ecolog.ru