Министерство здравоохранения Российской Федерации
Лабораторный совет Госсанэпидслужбы
Федеральный центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора
Кафедра социальной гигиены и организации санэпидслужбы с курсом основ лабораторного дела МПФ ППО ММА им.И.М.Сеченова
Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Тюменской области

Госстандарт России

Уральский научно-исследовательский институт метрологии

Характеристики погрешности и нормативы их оперативного контроля для методик выполнения измерений показателей состава и физико-химических свойств объектов санитарно-гигиенического контроля

Методическое пособие

Второе издание

Москва, 2000 г.

gost.e-ecolog.ru

1. Методическое пособие разработано:
Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России и кафедрой социальной гигиены и организации санэпидслужбы с курсом основ лабораторного дела МПФ ППО ММА им.И.М.Сеченова (д.м.н Беляев Е.Н., д.м.н. Подунова Л.Г., к.м.н. Скачков В.Б., Азевич З.Ф., к.б.н. Азевич А.А.), Центром госсанэпиднадзора в Тюменской области (Устюжанин Ю.В., Болотова В.А.), УНИИМ Госстандарта России (к.т.н. Панева В.И., Пономарева О.Б., Захарова Т.Н.).

2. Подготовлено к утверждению: Азевич З.Ф., к.б.н. Азевич А.А.

3. Рассмотрено, одобрено и утверждено Лабораторным советом Госсанэпидслужбы Минздрава России

4. Введено взамен: Методического пособия "Характеристики погрешностей методик выполнения измерений и нормативы оперативного контроля", утвержденного Лабораторным Советом Госсанэпидслужбы Минздрава России (Протокол от 20.01.98 г.) в части объектов: атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, закрытых помещений, вода питьевая и источников питьевого водоснабжения

Пособие предназначено для оказания методической помощи санитарно-гигиеническим (аналитическим) лабораториям в организации и проведении работ по контролю качества результатов измерений, получаемых учреждениями госсанэпидслужбы Российской Федерации, ведомственными санэпидслужбами, а также организациями, предприятиями или иными субъектами, осуществляющими производственный контроль атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, закрытых помещений, воды питьевой и источников питьевого водоснабжения с использованием методик выполнения измерений

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Лабораторный совет Госсанэпидслужбы
Федеральный центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора
Кафедра социальной гигиены и организации санэпидслужбы с курсом основ лабораторного дела МПФ ППО ММА им.И.М.Сеченова
Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Тюменской области

Госстандарт России
Уральский научно-исследовательский институт метрологии

СОГЛАСОВАНО
Начальник Управления метрологии Госстандарта России

Лахов В.М.
"5" июля 2000 г.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель департамента госсанэпиднадзора Минздрава России, заместитель главного государственного санитарного врача России

Монисов А.А.
"5" 07 2000 г.

Характеристики погрешности и нормативы их оперативного контроля для методик выполнения измерений показателей состава и физико-химических свойств объектов санитарно-гигиенического контроля

Методическое пособие

Второе издание

Москва, 2000 г.

Содержание

1 Введение 1

2 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля для объектов: вода питьевая, вода источников водоснабжения 3

3 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля для объектов: воздух рабочей зоны, атмосферный воздух и воздух закрытых помещений 14

Приложение А Варианты установления расчетных значений характеристик погрешности (ее составляющих) для методик выполнения измерений (для P = 0,95) 21

1 Введение

ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» установил единые требования к методикам выполнения измерений (МВИ), их разработке, аттестации, стандартизации, контролю качества результатов измерений.

К сожалению, большое число МВИ, используемых в настоящее время для контроля состава питьевой воды, воды источников водоснабжения, воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и воздуха закрытых помещений, не соответствуют требованиям ГОСТ Р 8.563-96. В большинстве методик наблюдается:

- отсутствие норм погрешности измерений либо характеристик погрешностей, гарантирующих при применении методик анализа;
- некорректность способов оценивания характеристик погрешностей, устанавливаемых в документах на МВИ (на основе непредставительных выборок, по данным оценивания лишь сходимости, в лучшем случае воспроизводимости измерений и т.д.);
- несоответствие форм представления результатов измерений и характеристик их погрешности требованиям МИ 1317-86;
- отсутствие в методиках алгоритма контроля точности либо, при его регламентации, назначение лишь нормативов контроля сходимости, иногда - воспроизводимости.

Подобное состояние метрологического уровня методик не позволяет лабораториям внедрять процедуры контроля качества результатов измерений, обеспечивать выдачу протоколов измерений с указанием характеристик погрешности результатов измерений, по сути лишает лабораторию возможности обеспечения гарантии качества получаемых результатов измерений.

Учитывая, что стопроцентный охват методик процедурой аттестации связан с финансовыми затратами, трудностью кадрового обеспечения, возникает необходимость разработки приемов, обеспечивающих гарантию качества результатов анализа, получаемых в лабораториях по неаттестованным МВИ - установления для неаттестованных МВИ расчетных значений характеристик погрешности результатов измерений (на основе информации о метрологических характеристиках методик, содержащейся в документах на МВИ). Предлагаемые расчетные значения подлежат обязательной проверке путем внедрения в практику работ лаборатории процедур контроля точности результатов измерений с нормативами контроля, взаимоувязанными с расчетными значениями характеристик погрешности. Лишь при соблюдении нормативов контроля расчетные значения характеристик погрешности могут быть рекомендованы в лаборатории в качестве приписанных характеристик погрешности результатов измерений. Ответственность за гарантию получения результатов измерений с расчетными значениями характеристик погрешности полностью возлагается на лабораторию.

Настоящее методическое пособие призвано помочь пользователям неаттестованных методик обеспечивать гарантию качества получаемых результатов анализа.

В пособии приведены установленные расчетным путем (на основе информации о метрологических характеристиках, приведенной в нормативных документах на МВИ) значения характеристики погрешности (и ее составляющих) результатов измерений, получаемых по МВИ, а также нормативы их оперативного контроля.

Нормативы оперативного контроля рассчитаны в соответствии с алгоритмами контроля, приведенными в МИ 2335-95 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», разработчиком которых является УНИИМ.

Информацию об имеющихся государственных стандартных образцах (ГСО), которые можно использовать при проведении внутрилабораторного контроля точности результатов измерений, можно получить в компьютерном банке данных, который ведет Главный центр Государственной службы стандартных образцов - УНИИМ*, либо в ежегодно издаваемых выпусках «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов, допущенные к выпуску и применению в Российской Федерации», распространяемых ООО «ОРМЕТ»*.

При использовании пособия необходимо обращать внимание на следующее:

1. Установленные в методическом пособии значения характеристик погрешности и нормативов контроля носят рекомендательный характер;
2. Результатам измерений, получаемым в соответствии с МВИ, можно приписывать значения погрешности, приведенные в настоящем пособии, только после получения положительных результатов внутрилабораторного оперативного контроля, проводимого с использованием нормативов, установленных в пособии, а также внутрилабораторного контроля с использованием метода проверки статистической подконтрольности процедуры проведения анализа на основе нормативов, рассчитанных с использованием приведенных в пособии расчетных значений характеристик погрешности и ее составляющих**;
3. При получении неудовлетворительных результатов контроля характеристики погрешности, приведенные в настоящем пособии не, отражают реальной точности получаемых результатов измерений и не могут быть приписаны получаемым по МВИ результатам, в этом случае методика должна быть включена в перечень МВИ, подлежащих первоочередной аттестации.
4. Установление в соответствии с настоящим пособием характеристик погрешности результатов измерений не отменяет аттестацию МВИ. Установленные значения характеристик погрешности результатов измерений могут использоваться в лаборатории до пересмотра и аттестации используемых методик.

---

* УНИИМ, 620219, г. Екатеринбург, ул.Красноармейская, 4
ООО «ОРМЕТ», 620219, г. Екатеринбург, ул.Красноармейская, 4

** Алгоритмы внутрилабораторного контроля и способы расчета нормативов контроля приведены в МИ 2335-95.

2 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля для объектов: вода питьевая, вода источников водоснабжения

№ п/п	Показатель	НД, регламентирующие методики анализа								Примечание
		Шифр (наименование) НД на МВИ	Метод анализа	Диапазон определения, мг/дм^3	Характеристики			Нормативы оперативного контроля[A)]		
					Погрешности, Δ (δ) (P=0,95)	Случайной составляющей погрешности, $\sigma(\overset{o}{\Delta})$ ($\sigma(\overset{o}{\delta})$) (P=0,95)	Систематической составляющей погрешности, Δ_c (δ_c) (P=0,95)	Норматив оперативного контроля сходимости d ($d_{отн}$) (P=0,95, n=2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D ($D_{отн}$) P=0,95, m=2)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. Обобщенные показатели										
1	Водородный показатель	Инструкция к pH-метру	Потенциометрический	(0-14) ед. pH	0,1[4)] ед. pH	0.05 ед.pH	Не.зн.	0,1 ед.pH	0,14 ед.pH	При использовании pH-метра с погрешностью, меньшей, чем указано в графе 6, за характеристику погрешности принимают погрешность используемого прибора
2	Сухой остаток (общая минерализация)	ГОСТ 18164-72	Гравиметрический	150-500 св. 500	7,1[2)] мг/дм^3 1,4[2)] %	3,6 мг/дм^3 0,7 %	Не зн. Не зн.	7,1 мг/дм^3 1,4 %	10 мг/дм^3 2,0 %	Нижняя граница диапазона определения рассчитана исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	Жесткость общая	ГОСТ 4151-72	Титриметрический	...-5,0 св.5,0-...(1) ммоль/дм^3	1,4[2] ** %	0,7 %	Не зн	1,4 %	2,0 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности метода и используемых средств измерений
4	Окисляемость перманганатная	Указания по внедрению ГОСТ 2761-84 «Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения»	Титриметрический	...-10 св.10-100 (1)	50[7] %	25 %	Не зн.	50 %	69 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности метода и используемых средств измерений
2. Неорганические вещества										
5	Аммоний-ион	ГОСТ 4192-82	Фотометрический	0,1-3,0 св.3,0-...(1) (NH_4)	10[1] **%	5,1 %	Не зн.	10 %	14 %	
6	Алюминий	ГОСТ 18165-89	Фотометрический	0,04-0,2 0,2-0,56 св.0,56-...(1)	50 % 20 %	25 % 10 %	Не зн. Не зн.	70 % 28 %	70 % 28 %	Значения характеристики погрешности и ее составляющих установлены исходя из приведенных в методике значений СКО погрешности $\sigma(\delta)$ и информации о незначимости Δ_c

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	Бериллий	ГОСТ 18294-89	Флуориметрический	0,00005-0,0001 0,0001-0,0004	66[3] % 41[3] %	29 % 18 %	27 % 17 %	30 % 30 %	80 % 50 %	Значение характеристики случайной составляющей погрешности установлено исходя из приведенного в методике условия: $D = \Delta_H$. Значение характеристики систематической составляющей погрешности найдено из условия $\Delta_c = 1/3 \cdot \Delta_H$
8	Железо	ГОСТ 4011-72	Фотометрический с сульфосалициловой кислотой	0,1-0,3	20[1]** %	10 %	Не зн.	25 %	28 %	При установлении расчетного значения характеристики погрешности в диапазоне 0,1-0,3 мг/дм^3 коэффициент ξ принят равным 1,1 исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87
				Св.0,3-1,0	20[4] * %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
				Св.1,0-2,0	15[4] * %	7,7 %	Не зн.	15 %	21 %	
				Св.2,0-...(1)						
			Фотометрический с о-фенантролином	0,05-0,3	20[1] ** %	10 %	Не зн.	25 %	28 %	При установлении расчетного значения характеристики погрешности в диапазоне 0,05-0,3 мг/дм^3 коэффициент ξ принят равным 1,1 исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87
				Св.0,3-1,0	20[4]* %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
				Св.1,0-2,0	15[4]* %	7,7 %	Не зн.	15 %	21 %	
				Св.2,0-...(1)						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			Фотометрический с 2,2-дипиридином	0,05-0,3	20[1] ** %	10 %	Не зн.	25 %	28 %	При установлении расчетного значения характеристики погрешности в диапазоне 0,05-0,3 мг/дм^3 коэффициент ξ принят равным 1,1 исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87
				Св.0,3-1,0	20[4] * %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
				Св.1,0-2,0	15[4] * %	7,7 %	Не зн.	15 %	21 %	
				Св.2,0-…(1)						
9	Марганец	ГОСТ 4974-72	Фотометрический Вариант А	0,01-0,05	50[4] %	25 %	Не зн.	50 %	70 %	
				0,05-0,2	25[4] %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
			Фотометрический Вариант Б	0,01-0,05	50[4] %	25 %	Не зн.	50 %	70 %	
				0,05-1,0	25[4] %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
				св.1,0-…(1)						
			Фотометрический Вариант В	Св.0,01	11[2] %	5,4 %	Не зн.	11 %	15 %	
10	Медь	ГОСТ 4388-72	Фотометрический с диэтилдитиокарбаматом Na	0,02-0,5	25[5] %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
				св.0,5-…(1)						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			Фотометрический с диэтилдитиокарбаматом Pb	0,002-0,06 св.0,06- ...(1)	25[5] %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
			Фотометрический с пикраминэпсилон	0,1-1,2	5[5] %	2,6 %	Не зн.	5 %	7 %	
11	Молибден	ГОСТ 18308-72	Фотометрический с роданидом	0,01-0,16	18[2] %	9,0 %	Не зн.	18 %	25 %	
			Визуально-колориметрический с роданидом	0,0025-0,06 св.0,06- ...(1)	18[2] %	9,0 %	Не зн.	18 %	25 %	
12	Мышьяк	ГОСТ 4152-81	Фотометрический	0,01-0,04 св. 0,04- 0,06 св.0,06-0,1	35 % 20 % 12 %	18 % 10 % 6 %	Не зн. Не зн. Не зн.	50 % 28 % 16 %	50 % 28 % 16 %	Значения характеристики погрешности и ее составляющих установлены исходя из приведенных в методике значений СКО погрешности $\sigma(\delta)$ и информации о незначимости Δ_c

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
13	Нитраты	ГОСТ 18826-73	Фотометрический с фенолдисульфокислотой	0,1-5,0 св.5,0-6,0 св.6,0-60 (1) (N)	0,07[2] мг/дм^3 0,35[2] мг/дм^3	0,036 мг/дм^3 0,18 мг/дм^3	Не зн. Не зн.	0,07 мг/дм^3 0,35 мг/дм^3	0,1 мг/дм^3 0,5 мг/дм^3	
			Фотометрический с салицилово-кислым натрием	0,5-0,7 св.0,7-10,0 (N)	20[4] % 15[4] %	10 % 7,7 %	Не зн. Не зн.	20 % 15 %	28 % 21 %	
14	Нитриты	ГОСТ 4192-82	Фотометрический	0,003-0,3 св.0,3-...(1)	10[1]** %	5 %	Не зн.	10 %	14 %	
15	Свинец	ГОСТ 18293-72	Фотометрический	0,0005-0,01 св.0,01-0,05	0,0018[2] мг/дм^3 18[2] %	0,0009 мг/дм^3 9,0 %	Не зн. Не зн.	0,0018 мг/дм^3 18 %	0,0025 мг/дм^3 25 %	
			Полярографический	0,01-0,1	7,1[2] %	3,6 %	Не зн.	7,1 %	10 %	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16	Сульфаты	ГОСТ 4389-72	Гравиметрический	10-100	20[4] * %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
				Св.100-300	15[4] * %	7,7 %	Не зн.	15 %	21 %	
				Св.300-...(1)						
			Титриметрический	8-300						Нижняя граница диапазона определения рассчитана исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87
				Св.300						
				8	2,1[2] мг/дм^3	1,1 мг/дм^3	Не зн.	2,1мг/дм^3	3 мг/дм^3	Значения характеристики погрешности и ее составляющих, а также нормативов контроля для промежуточных содержаний рассчитывают методом линейной интерполяции
				25	3,6[2] мг/дм^3	1,8 мг/дм^3	Не зн.	3,6 мг/дм^3	5 мг/дм^3	
				300	7,1[2] мг/дм^3	3,6 мг/дм^3	Не зн.	7,1 мг/дм^3	10 мг/дм^3	
				Св.300	2,1[2] * %	1,1 %	Не зн.	2,1 %	3 %	
			Турбидиметрический	...-1 (2)	50[7] %	26 %	Не зн.	50 %	70 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности концентрирования пробы
				1-2 (2)	25[4] %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
				Св.2-10	25[4] %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
				Св.10-25	20[4] %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
17	Стронций	ГОСТ 23950-88	Эмиссионный пламенно-фотометрический	0,5-5,0	20[3] %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
				Св.5,0-10	10[3] %	5 %	Не зн.	10 %	14 %	
				Св.10-...(1)						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
18	Фториды	ГОСТ 4386-86	Фотометрический Вариант А	0,05-0.2 Св.0,2-1,0 Св.1,0-...(1)	13 *** % 3,1 *** %	6,6 % 1,6 %	Не зн. Не зн.	21 % 5 %	30 % 7 %	
			Фотометрический вариант Б	0,04-0,60 Св.0,60...(1)	4,5*** %	2,3 %	Не зн.	7,1 %	10 %	
			Потенциометрический	0,1-0,2 Св.0,2-0,5 Св.0,5-190	13 *** % 6,7 *** % 3,1 *** %	6,6 % 3,4 % 1,6 %	Не зн. Не зн. Не зн.	21 % 11 % 5 %	30 % 15 % 7 %	
19	Хлориды	ГОСТ 4245-72	Титриметрический аргентометрический	10-20 Св.20-200 Св.200	10[4] % 1,4[2]** мг/дм^3 1,4[2]**%	5 % 0,7 мг/дм^3 0,7 %	Не зн. Не зн. Не зн.	10 % 1,4 мг/дм^3 1,4 %	14 % 2,0 мг/дм^3 2,0 %	
			Титриметрический меркуриметрический	2-10 Св.10-...(1)	0,5[6] мг/дм^3	0,18 мг/дм^3	0,35 мг/дм^3	0,36 мг/дм^3	0,5 мг/дм^3	Нижняя граница диапазона определения рассчитана исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20	Цинк	ГОСТ 18293-72	Фотометрический	...-0,005 (2) Св.0,005-0,02 Св.0,02-0,5 Св.0,5-...(1)	50[4] % 0,004[2] мг/дм^3 18[2] %	26 % 0,002 мг/дм^3 9,0 %	Не зн. Не зн. Не зн.	50 % 0,004 мг/дм^3 18 %	70 % 0,005 мг/дм^3 25 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности концентрирования пробы
			Полярографический	0,1-1,0	7,1[2] %	3,6 %	Не зн.	7,1 %	10 %	
3. Вещества, поступающие в воду и образующиеся в воде в процессе обработки										
21	Хлор остаточный	ГОСТ 18190-72	Титриметрический	...-0,3 (2) Св.0,3-35	50[7] % 50[7] %	26 % 26 %	Не зн. Не зн.	50 % 50 %	70 % 70 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности метода и используемых средств измерений
22	Озон остаточный	ГОСТ 18301-72	Титриметрический	0,05-1,2	50[7] %	26 %	Не зн.	50 %	70 %	
23	Полиакриламид	ГОСТ 19355-85	Адсорбционно-фотометрический	0,5-1,0 Св.1,0-3,0	25[5] % 25[5] %	13 % 13 %	Не зн. Не зн.	25 % 36 %	36 % 36 %	
24	Полифосфаты	ГОСТ 18309-72	Фотометрический	0,01-0,07 Св.0,07-0,4 Св.0,4-...(1)	0,007[2] мг/дм^3 11[2] %	0,004 мг/дм^3 5,4 %	Не зн. Не зн.	0,007 мг/дм^3 11 %	0,01 мг/дм^3 15 %	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4. Органолептические показатели										
25	Цветность	ГОСТ 3351-74	Фотометрический	1°-10° 10°-70° 70°-...(1)	50[4] % 10[4] %	26 % 5 %	Не зн. Не зн.	50 % 10 %	70 % 14 %	
26	Мутность	ГОСТ 3351-74	Фотометрический	0,5-5,0	10[4] %	5 %	Не зн.	10 %	14 %	

1. [1)..7)] – номер варианта расчета характеристик погрешности и ее составляющих в соответствии с приложением 1

2. А) Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений для доверительной вероятности Р = 0,90 рассчитывают по формулам

К = 0,84 Δ - при использовании образцов для контроля (ГСО состава растворов, аттестованных смесей),

$Кд = 0{,}84 \sqrt{(\Delta_{\bar{x}'})^2 + (\Delta_{\bar{x}})^2}$ - при использовании метода добавок,

где Δ - характеристика погрешности, соответствующая аттестованному значению анализируемого компонента в образце для контроля

$\Delta_{\bar{x}'}$ ($\Delta_{\bar{x}}$) – характеристика погрешности, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе) соответственно

3. (1) – диапазон определения обеспечивается процедурой разбавления, предусмотренной методикой. При этом значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих, а также соответствующие нормативы контроля рассчитывают с учетом погрешности, установленной для диапазона, предшествующего диапазону разбавления, и погрешности разбавления (при ее значимости)

4. (2) – диапазон определения обеспечивается процедурой концентрирования, предусмотренной методикой. При этом за значение характеристики погрешности принято значение нормы погрешности, приведенное в ГОСТ 27384-87. При отсутствии нормы погрешности значение характеристики погрешности принято равным 50 %.

5. *- значения характеристик погрешности, приведенные в НД на МВИ, не могут быть обеспечены методикой. За значение характеристики погрешности принято приведенное в ГОСТ 27384-87 значение нормы погрешности. При отсутствии нормы погрешности значение характеристики погрешности принято равным 50 %.

6. **- значения характеристик погрешности и ее составляющих, приведенные в НД на МВИ, не взаимоувязаны с нормативами контроля. Значения характеристик погрешности установлены на основе нормативов контроля, приведенных в НД на МВИ

7. ***- значения характеристик погрешности рассчитаны на основе приведенного в НД на МВИ значения допускаемой величины относительной погрешности определения величины добавки при условии, что содержание добавки находится в том же диапазоне, что и содержание компонента в анализируемой пробе.

3 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля для объектов: воздух рабочей зоны, атмосферный воздух и воздух закрытых помещений

№ п/п	Показатель	НД, регламентирующие методики анализа									Примечание
		Шифр (наименование) НД на МВИ	Метод анализа	Диапазон определения, мг/м^3	Характеристики			Нормативы оперативного контроля			
					Погрешности, δ, % (P=0,95)	Случайной составляющей погрешности, $\sigma(\delta)$, % (P=0,95)	Систематической составляющей погрешности, δ_c, % (P=0,95)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости* $D_{отн}$, % (P=0,95, m=2)	Норматив оперативного контроля точности, % (P = 0,90)		
									С использованием ГСО ПГС** К, %	С использованием ГСО состава растворов*** К′, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 Объект: воздух рабочей зоны											
1.1	Марганец в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,05-1,25	20[5)]	10	Не зн.	28		15	
1.2	Железо в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	1,5-15,0	20[5)]	10	Не зн.	28		15	
1.3	Оксид азота в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,65-27,0	25[5)]	13	Не зн.	35	21	19	
1.4	Диоксид азота в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	1,0-42,0	25[5)]	13	Не зн.	35	21	19	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.5	Озон в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,05-1,30	15[5]	7,7	Не зн.	28		9,4	
1.6	Никель в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,025-1,25	20[5]	10	Не зн.	28		15	
1.7	Ацетон	МУ № 4168-86	Газохроматографический	5,0-50,0	25[5]	13	Не зн.	35	21	19	
1.8	Серная кислота	МУ № 1641-77	Турбидиметрический	0,5-8,0	25[4]	13	Не зн.	35		19	
1.9	Хлор	МУ № 1644-77	Фотометрический	0,1-10,0	25[4]	13	Не зн.	35		19	
1.10	Сернистый ангидрид	МУ № 1642-77	Нефелометрический	3,0-30,0	25[4]	13	Не зн.	35		19	
1.11	Оксид цинка в сварочном аэрозоле	МУ № 4954-88	Фотометрический	0,25-10,0	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.12	Аэрозоль индустриальных масел	МУ № 5836-90	Нефелометрический	2,5-25,0	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.13	Сероводород	МУ № 5853-90	Фотометрический	5,0-50,0	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.14	Хлористый водород	МУ №1645-77	Фотометрический	3,0-30,0	25	13	Не зн.	35		19	
1.15	Оксид хрома (III) в сварочном аэрозоле	МУ №4945-88	Фотометрический	0,5-9,5	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.16	Оксид хрома (VI) в сварочном аэрозоле	МУ №4945-88	Фотометрический	0,003-0,060	10[5]	5,1	Не зн.	14		7,3	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.17	Уксусная кислота	МУ № 4592-88	Фотометрический	2,5-25,5	10[5]	5,1	Не зн.	14		7,3	
1.18	Фенол	МУ № 1461-76	Фотометрический	0,12-6,00	25[4]	13	Не зн.	35		19	
1.19	Едкие щелочи	МУ № 5937-91	Фотометрический	0,20-3,50	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.20	Формальдегид	МУ № 4524-87	Фотометрический	0,25-3,00	6[5]	3,1	Не зн.	8,5		2,8	
1.21	Фтористый водород	МУ № 2246-80	Фотометрический	0,003-1,6	10[5]	5,1	Не зн.	14		7,3	
1.22	Свинец в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	0,005-0,12	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.23	Ртуть	МУК 4.1.005-94	Метод беспламенной абсорбции	0,0001-0,1	25[5]	13	Не зн.	35			
1.24	Метан, этан, пропан, бутан	МУ 3119-84	Газохроматографический	0,1-1000	20[5]	10	Не зн.	28	17	15	
1.25	Диоксид кремния в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,5-12,5	20[5]	10	Не зн.	28		15	
1.26	Толуол, бензол, ксилол	МУ № 4168-86	Газохроматографический	5,0-50,0	25[5]	13	Не зн.	35	21	19	
1.27	Медь в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	0,4-8,0	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.28	Титан в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	6,0-62,0	25[5]	13	Не зн.	35		19	
1.29	Вольфрам в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	1,3-62,0	20[5]	10	Не зн.	28		15	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.30	Оксид ванадия в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	0,05-1,4	10[5)]	5,1	Не зн.	14		7,3	
2 Объекты: атмосферный воздух и воздух закрытых помещений											
2.1	Фенол	РД 52.04.186-89, п.5.3.3.5	Фотометрический с паранитроаналином	0,004-0,2	25[5)]	13	Не зн.	35		19	
2.2	Формальдегид	РД 52.04.186-89, п.5.3.3.7	Фотометрический с ацетилацетоном	0,01-0,2	20[5)]	10	Не зн.	28		15	
2.3	Свинец	РД 52.04.186-89, п.5.2.5.7	Фотометрический	0,00024-0,0024	25[5)]	13	Не зн.	35		19	
2.4	Диоксид азота	РД 52.04.186-89, п.5.2.1.4	Фотометрический (отбор проб в барбатеры)	0,02-1,4	25[5)]	13	Не зн.	35		19	
2.5	Хлор	РД 52.04.186-89, п.5.2.3.4	Фотометрический	0,012-0,3	25[5)]	13	Не зн.	35		19	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.6	Оксид углерода	РД 52.04.186-89, п.6.5.2	Электрохимический с использованием газоанализатора "Палладий-3"	0-3,0	0,75[5] мг/м^3	0,38 мг/м^3	Не зн.	-1,1 мг/м^3	-0,63 мг/м^3		За характеристику погрешности принят предел допускаемой погрешности используемого газоанализатора. Для диапазонов определения 0-3,0 и 3-10, приведенных в графе 6, значение характеристики погрешности превышает норму погрешности по ГОСТ 17.2.4.02-81
				3-10	1,50[5] мг/м^3	0,77 мг/м^3	Не зн.	-2,1 мг/м^3	-1,3 мг/м^3		
				10-20	2,00[5] мг/м^3	1,02 мг/м^3	Не зн.	-2,8 мг/м^3	-1,7 мг/м^3		
				20-30	3,30[5] мг/м^3	1,68 мг/м^3	Не зн.	-4,7 мг/м^3	-2,8 мг/м^3		
				30-50	5,00[5] мг/м^3	2,55 мг/м^3	Не зн.	-7,1 мг/м^3	-4,2 мг/м^3		
2.7	Ванадий	РД 52.04.186-89, п.5.2.5.1	Фотометрический	0,001-0,01	25[5]	13	Не зн.	35		19	
2.8	Аммиак	РД 52.04.186-89, п.5.2.1.1	Фотометрический (отбор проб в барбатеры)	0,01-2,5	25[5]	13	Не зн.	35		19	
2.9	Ацетон	РД 52.04.186-89, прил.1, п.5.3.3	Газохроматографический	0,16=3,5	25[5]	13	Не зн.	35	21	19	
2.10	Бензол	РД 52.04.186-89, п.5.3.5.1	Газохроматографический	0,02-5,0	20[5]	10	Не зн.	28	17	15	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.11	Ксилол	РД 52.04.186-89, п.5.3.5.1	Газохроматографический	0,02-5,0	20[5)]	10	Не зн.	28	17	15	
2.12	Толуол	РД 52.04.186-89, п.5.3.5.1	Газохроматографический	0,02-5,0	20[5)]	10	Не зн.	28	17	15	
2.13	Ртуть	МУК 4.1.005-94	Метод беспламенной абсорбции	0,0001-0,1	25[5)]	13	Не зн.	35			
		РД 52.04.186-89, п.5.2.5.6	Метод беспламенной абсорбции	0,00016-0,016	20[5)]	10	Не зн.	28		19	

1. [4), 5)] - номер варианта расчета характеристики погрешности и ее составляющих в соответствии с Приложением 1.

2.* Нормативы оперативного контроля воспроизводимости результатов измерений (D) установлены для случая одновременного использования двух газоанализаторов или одновременного отбора проб двумя аспираторами, сориентированными в одну точку;

3. ** Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений для случая использования ГСО поверочных газовых смесей (ГСО ПГС) рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}84\ \delta,$$ где

δ - характеристика относительной погрешности, соответствующая содержанию компонента в образце для контроля,

4. *** Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений, получаемых по методике за исключением стадии пробоотбора, рассчитывают по формуле

$$K' = 0{,}84\sqrt{\delta^2 - \delta_{no}^2},$$ где

δ - характеристика относительной погрешности, соответствующая содержанию компонента в образце для контроля,

δ_{no} - погрешность пробоотбора;

$$\delta_{no} = \sqrt{\delta_v^2 + \delta_{погл}^2}$$

δ_1 - погрешность измерения отобранного для анализа объема воздуха,

$\delta_{погл}$ - погрешность измерения, связанная с неполнотой поглощения анализируемого вещества поглотителем,

при этом оперативный контроль точности проводят путем введения ГСО состава растворов на поглотитель (жидкий или твердый сорбент, аэрозольный фильтр).

Приведенные в табл. 2.3 значения нормативов контроля точности К' рассчитаны для частных случаев

а) для МВИ с погрешностью 15-20 %

$\delta_{по}$ = 10 %,

б) для МВИ с погрешностью менее 15 %

$\delta_{по}$ = 10 %,

с учетом того, что в этом случае погрешность пробоотбора не должна превышать 5 %.

Приведенные в разделах 3 и 4 значения нормативов контроля точности К' рассчитаны исходя из условия:

$\delta_{по}$ составляет 10 % для методик выполнения измерений с погрешностью 15-25 %;

$\delta_{по}$ составляет 5 % для методик выполнения измерений с погрешностью менее 15 %.

При других условиях пробоотбора нормативы контроля точности должны быть рассчитаны для каждого случая.

Приложение А

ВАРИАНТЫ УСТАНОВЛЕНИЯ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ (ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ) ДЛЯ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ (для P = 0,95)

№ варианта	Приведено в НД	Принятые предположения	Способ расчета
1	2	3	4
1	d	установлено ξ, Δ_c - незначимо	$\overset{o}{\sigma_{\alpha}}(\Delta) = d / Q(P,n)$ $\overset{o}{\sigma}(\Delta) = \xi \cdot \overset{o}{\sigma_{\alpha}}(\Delta)$ $\Delta = 1{,}96\ \overset{o}{\sigma}(\Delta)$
2	D	Δ_c - незначимо	$\overset{o}{\sigma}(\Delta) = D / 2{,}77$ $\Delta = 1{,}96\ \overset{o}{\sigma}(\Delta)$
3	$\overset{o}{\sigma}(\Delta), \Delta_c$		$\Delta = 2\sqrt{\overset{o}{\sigma}(\Delta) + \frac{(\Delta_c)^2}{3}}$
4	$\Delta_н$	Δ_c - незначимо	$\sigma(\Delta) = \Delta_н / 1{,}96$ $\Delta = \Delta_н$
5	Δ (информация о структуре погрешности отсутствует)	Δ_c - незначимо	$\overset{o}{\sigma}(\Delta) = \Delta / 1{,}96$
6	Δ, D	систематическая составляющая погрешности формируется за счет ее неисключенных остатков	$\overset{o}{\sigma}(\Delta) = D / 2{,}77$ $\sigma(\Delta) = \Delta / 1{,}96$ $\sigma(\Delta_c) = \sqrt{\sigma(\Delta)^2 - \overset{o}{\sigma}(\Delta)^2}$ $\Delta_c = 1{,}96\,\sigma(\Delta_c)$
7	Отсутствует регламентация погрешности	$\delta_{\text{принятое}}$* = 50%, Δ_c - незначимо	$\delta = \delta_{\text{принятое}}$ $\overset{o}{\sigma}(\delta) = \delta / 1{,}96$

$\pm\Delta$ - характеристика погрешности результатов измерений (границы симметричного относительно нуля интервала, в которых погрешность измерений находится с принятой вероятностью - интервальная оценка), $\sigma(\Delta)$ - характеристика погрешности результатов измерений (среднее квадратическое отклонение погрешности измерений - точечная оценка) } *показатели точности;*

$\pm\Delta_c$ - характеристика систематической составляющей погрешности результатов измерений (границы симметричного относительно нуля интервала, в которых систематическая составляющая погрешности измерений находится с принятой вероятностью – интервальная оценка), $\sigma(\Delta_c)$ - характеристика систематической составляющей погрешности результатов измерений (среднее квадратическое отклонение систематической составляющей погрешности измерений - точечная оценка) } *показатели правильности;*

* Для обозначения характеристик относительной погрешности знак Δ заменяется на δ

$\sigma(\Delta)$ – характеристика случайной составляющей погрешности - *показатель воспроизводимости;*

$\sigma_{сх}(\Delta)$ - характеристика составляющей случайной составляющей погрешности – *показатель сходимости;*

$\Delta_н$ – допускаемое значение (норма) погрешности*;

d – норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое расхождение результатов параллельных определений);

d' – норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое отклонение результатов параллельных определений от их среднего значения);

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости (допускаемое расхождение результатов анализа одной и той же пробы, полученных в условиях воспроизводимости);

$\xi = 1,4$ - коэффициент, устанавливающий связь между характеристикой случайной составляющей погрешности и составляющей случайной составляющей погрешности;

$Q(P,n) = 2,77$ - коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P ($P = 0,95$) и числа параллельных определений n ($n = 2$);

P – доверительная вероятность

---

* - по ГОСТ 27384-87 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств" - для питьевой воды и воды источников водоснабжения;

- по ГОСТ 12.1.005-88 "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" - для воздуха рабочей зоны;

gost.e-ecolog.ru

17.2.4.02-81 "Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ" - для атмосферного воздуха и воздуха закрытых помещений.