ИСО
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ИНСТИТУТ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ»

РЕКОМЕНДАЦИЯ

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК (МЕТОДОВ) ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ, МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ, ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ СРЕДЫ

М 24–2012

Екатеринбург
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА
Закрытым акционерным обществом «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ
Степановских В.В., Котляревская Э.Н., Агранович Т.В., Чиканцева Е.И.

3 ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ
Метрологической службой ЗАО «ИСО»*

4 УТВЕРЖДЕНА
20 марта 2012 г.

5 ВВЕДЕНА
Взамен МУ МО 14-1-3-90

© ЗАО «Институт стандартных образцов»

Распространяется
по запросам предприятий

Тел. для справок: (343) 228-18-97
Факс: (343) 228-18-98
E-mail: gost.e-ecolog.ru

* Метрологическая служба ЗАО «ИСО» аккредитована на право аттестации методик (методов) измерений и проведения метрологической экспертизы документов, регламентирующих методики (методы) измерений химического состава и свойств продукции и материалов черной и цветной металлургии, объектов производственного экологического контроля (водных объектов, воздушных объектов и отходов производства и потребления), мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды.

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Термины и определения ... 2
4 Общие положения ... 3
5 Построение и изложение документа, регламентирующего методику измерений ... 4
6 Порядок проведения метрологической экспертизы методики измерений ... 6
Приложение А (рекомендуемое) Порядок исследования точности аттестуемой методики измерений при наличии норм точности ... 8
Приложение Б (рекомендуемое) Оценка точности методики измерений в случае отсутствия норм точности ... 12
Приложение В (рекомендуемое) Пример оформления документа, регламентирующего методику химического анализа ... 14
Приложение Г (рекомендуемое) Пример оформления документа, регламентирующего методику спектрального анализа ... 21
Приложение Д (рекомендуемое) Форма титульного листа и страницы, следующей за титульным листом документа, регламентирующего методику измерений ... 28
Приложение Е (рекомендуемое) Форма последней страницы документа, регламентирующего методику измерений ... 30
Приложение Ж (рекомендуемое) Форма обязательного приложения к документу, регламентирующему методику измерений ... 31
Приложение И (рекомендуемое) Форма первой, второй и последующих страниц изменения к документу, регламентирующему методику измерений ... 32
Приложение К (справочное) Формулы для расчета показателей точности методики и нормативов контроля точности результатов измерений ... 34
Приложение Л (рекомендуемое) Требования к эксперименту по оценке показателей точности методики измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 ... 36
Библиография ... 37

УДК 543:669.1:389.6

Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК (МЕТОДОВ) ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ, МОНИТОРИНГА СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ, ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ СРЕДЫ

Дата введения — 2012 — 05 — 01

1 Область применения

Настоящая рекомендация распространяется на разрабатываемые и пересматриваемые методики и методы измерений (далее – методики измерений) показателей состава и свойств объектов металлургического производства, производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды и определяет процедуру аттестации методик измерений.

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—2009	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений
ГОСТ Р 52361—2005	Контроль объекта аналитический. Термины и определения
ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. 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 ИСО 50779.10—2000	Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения
ГОСТ 8.315—97	Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009	Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

Примечание – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ был отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящей рекомендации применены следующие термины с соответствующими определениями с учётом ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 52361, ГОСТ Р ИСО 5725-1, [1]–[4]:

3.1 **методика (метод) измерений:** Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

3.2 **аттестация методик измерений:** Исследование и подтверждение соответствия методик измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям.

3.3 **метрологическая экспертиза методик измерений:** Анализ и оценка выбора методов и средств измерений, операций и правил проведения измерений, а также обработки их результатов в целях установления соответствия методики измерений предъявляемым к ней метрологическим требованиям.

3.4 **неопределенность (измерения):** Параметр, связанный с результатом измерений, характеризующий рассеяние значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине.

3.5 **стандартная неопределенность:** Неопределенность результатов измерений, выраженная в виде стандартного отклонения.

3.6 **расширенная неопределённость:** Величина, определяемая интервалом вокруг математического ожидания результатов измерений, охватывающим большую долю распределения значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине.

3.7 **коэффициент охвата:** Числовой коэффициент, используемый как множитель стандартной неопределённости при определении расширенной неопределённости. Для практических целей, как правило, выбирают k=2, что соответствует доверительной вероятности 0,95.

3.8 **точность:** Степень близости результата измерений к истинному или принятому опорному значению.

3.9 **правильность:** Степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов измерений, к истинному (или принятому опорному) значению.

3.10 **повторяемость (сходимость):** Прецизионность в условиях повторяемости (сходимости).

3.11 **прецизионность:** Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.12 **промежуточная прецизионность:** Прецизионность в условиях, в которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации одного (например, время) или нескольких (например, исполнители и время) факторов, формирующих разброс результатов анализа при применении методики в конкретной лаборатории.

3.13 **внутрилабораторная прецизионность:** Промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

3.14 **воспроизводимость:** Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получают одним и тем же методом на идентичных пробах в разных лабораториях.

3.15 **показатели точности, правильности, прецизионности методики измерений:** Приписанные или нормированные характеристики погрешности методики измерений и ее составляющих.

3.16 **приписанные характеристики погрешности и ее составляющих:** Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов измерений, полученного по аттестованной методике, характеризующие гарантируемую точность методики измерений.

3.17 **нормы точности:** Значения характеристик погрешности результатов измерений, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых.

4 Общие положения

4.1 В соответствии с настоящей рекомендацией аттестуют методики измерений, применяемые в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, контроля качества готовой продукции, производственного экологического и санитарного контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, а также входного и технологического контроля.

4.2 Разработку методики измерений проводит предприятие (организация), применяющее данную методику.

Экспериментальное исследование, с целью оценивания показателей точности методики измерений, проводят в рабочих условиях ее применения после завершения всех этапов разработки и подготовки проекта документа на методику измерений.

Оценку показателей точности методики проводят, как правило, в условиях воспроизводимости, т.е. получения экспериментальных данных в нескольких лабораториях с применением стандартных образцов (СО), аттестованных смесей (АС) [5], [6] или метода добавок.

Такая оценка может быть выполнена в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности. Основной способ оценки: проверка соответствия установленным нормам.

Порядок исследования соответствия показателей точности аттестуемой методики установленным нормам изложен в Приложении А.

При отсутствии норм точности устанавливают приписанные характеристики погрешности по приложению Б.

4.3 Анализ и оценку выбора методов и средств измерений, операций и правил проведения измерений, а также обработки их результатов в целях установления соответствия методики измерений предъявляемым к ней метрологическим требованиям проводят в процессе метрологической экспертизы методики измерений.

Метрологическую экспертизу методик измерений осуществляет метрологическая служба ЗАО «ИСО» в соответствии с разделом 6.

4.4 Государственный метрологический надзор осуществляют за наличием и соблюдением аттестованных методик измерений, применяемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений в соответствии с ГОСТ Р 8.563. Вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений контроль осуществляют при оценке состояния измерений, аккредитации лабораторий и инспекционном контроле за их деятельностью.

5 Построение и изложение документа, регламентирующего методику измерений

5.1 Документ на методику измерений должен содержать следующие разделы:

- назначение и область применения методики;
- нормативные ссылки;
- показатели точности методики;
- метод измерений;
- общие требования и условия выполнения измерений;
- требования к средствам измерений, стандартным образцам, аттестованным смесям, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам, растворам;
- операции по подготовке к выполнению измерений;
- выполнение измерений;
- проверка приемлемости и вычисление результатов измерений;
- оперативный контроль точности результатов измерений;
- оформление результатов измерений;
- статистический анализ качества результатов измерений;
- контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости;
- требования к квалификации оператора;
- требования безопасности;
- библиография.

Допускается исключать, объединять указанные разделы, заменять текст соответствующего раздела ссылкой на рекомендацию [7], включать дополнительные с учетом специфики аттестуемой методики.

Пример оформления документа, регламентирующего методику химического анализа, приведен в приложении В, спектрального анализа – в приложении Г.

Титульный лист, страницу, следующую за титульным листом документа, регламентирующего методику измерений, оформляют по приложению Д, последнюю страницу документа – по приложение Е.

5.2 Раздел «Назначение и область применения методики» определяет наименование метода измерений, контролируемый объект, определяемый показатель и диапазон измерений по аттестуемой методике, предельно допускаемые содержания влияющих на результаты измерений компонентов, а также цели, для которых предназначена аттестуемая методика: контроль продукции, технологический или входной контроль, производственный экологический и санитарный контроль, мониторинг состояния окружающей природной среды, установление химического состава стандартных образцов (СО).

5.3 Раздел «Нормативные ссылки» содержит перечень ссылочных нормативных документов (НД), который излагают с учетом требований 3.8 рекомендации [8].

5.4 Раздел «Общие требования и условия выполнения измерений» содержит перечень влияющих величин, их номинальных значений и (или) границ диапазонов возможных значений, а также другие характеристики влияющих величин, требования к объекту измерений.

5.5 Раздел «Метод измерений» определяет принцип, положенный в основу методики измерений, и его сущность.

5.6 Раздел «Показатели точности методики» содержит числовые значения установленных доверительных границ погрешности, показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости для всего диапазона измерений.

Лаборатория может подтвердить (установить) более высокий уровень точности по сравнению с нормируемым, с учетом достигнутых характеристик внутрилабораторной прецизионности и метрологических характеристик средств контроля [4].

Показатели точности методики представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Показатель точности (доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$) представляют числом с двумя значащими цифрами в том случае, когда цифра старшего разряда меньше 3. В случае, когда эта цифра больше либо равна 3, показатель точности ($\pm\Delta$) представляют числом с одной значащей цифрой.

Для промежуточных результатов расчета показателей точности рекомендуется сохранять третью значащую цифру. При записи окончательного результата третью значащую цифру округляют в большую сторону.

Допускается показатели точности представлять числом, содержащим одну значащую цифру. В этом случае вторую значащую цифру округляют в большую сторону, если цифра последующего неуказываемого младшего разряда равна или больше пяти, или в меньшую сторону, если эта цифра меньше пяти.

5.7 Раздел «Требования к средствам измерений, стандартным образцам, аттестованным смесям, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам, растворам» содержит перечень всех средств измерений, испытательного оборудования, вспомогательных устройств, материалов, реактивов, растворов, СО, АС, применяемых при выполнении измерений, их метрологические характеристики и сведения об их утверждении.

В случае использования аттестованных смесей разрабатывают методику их приготовления. Методика приготовления АС может быть установлена:

- документом (частью, разделом документа) на методику измерений;
- отдельным документом.

Состав применяемых СО должен соответствовать условиям методики измерений по ограничению влияющих компонентов.

По приложению Ж к документу, регламентирующему методику измерений, должно быть оформлено обязательное приложение, в котором приводят информацию о СО и АС, применяемых при контроле точности результатов измерений.

5.8 Раздел «Операции по подготовке к выполнению измерений» содержит перечень и описание всех операций по подготовке к выполнению измерений. Если при выполнении количественного химического анализа (КХА) предусматривается установление градуировочной характеристики, то в разделе приводят способы ее установления и контроля, а также порядок изготовления и применения образцов для градуировки.

Допускается приводить ссылки на НД, регламентирующие порядок подготовительных работ.

5.9 Раздел «Порядок выполнения измерений» содержит перечень, последовательность операций, периодичность и число измерений, описание операций, а также требования к массе и числу навесок пробы, а при необходимости, указания о проведении холостого (контрольного) опыта и описание операций по устранению влияющих факторов.

При необходимости в методике измерений устанавливают требование о повторном измерении показателей качества продукции вблизи границ поля допуска (в интервале равном Δ).

5.10 Раздел «Проверка приемлемости и вычисление результатов измерений» регламентирует план и методы проверки приемлемости и вычисления результатов измерений.

5.11 Раздел «Оперативный контроль процедуры выполнения измерений» регламентирует процедуру контроля точности результатов измерений с применением образцов для контроля (СО, АС).

5.12 Раздел «Оформление результатов измерений» регламентирует форму представления результата измерений с учетом его погрешности (неопределенности).

5.13 Раздел «Статистический анализ качества результатов измерений» регламентирует порядок проведения статистического анализа по результатам контроля правильности и внутрилабораторной прецизионности за установленный контролируемый период.

5.14 Раздел «Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости» содержит алгоритм сопоставления результатов, полученных в разных лабораториях.

5.15 Раздел «Требования к квалификации оператора» содержит сведения о необходимом уровне квалификации специалиста, допускаемого к выполнению измерений.

5.16.Раздел «Требования безопасности» регламентирует правила, соблюдение которых обеспечивает при выполнении измерений безопасность труда, нормы производственной санитарии и охрану окружающей среды, либо приводят ссылки на соответствующие НД.

5.17 Раздел «Библиография» содержит перечень ссылочных документов. При этом перечень ссылочных документов составляют в порядке их упоминания в тексте методики измерений и приложений к ней, согласно приведенной в квадратных скобках нумерации данных документов.

5.18 Результаты экспериментальных исследований методики приводят в отчете об оценивании точности методики измерений, утверждаемом руководителем предприятия-разработчика методики измерений.

Отчет должен содержать:

- обоснование необходимости разработки и аттестации методики;
- ссылку на документ, регламентирующий нормы точности методики измерений;
- сведения об использованных СО, АС, включая обоснование выбора СО с учетом матричного состава контролируемого объекта;
- экспериментальные данные и результаты оценки точности аттестуемой методики.

6 Порядок проведения метрологической экспертизы методики измерений

6.1 На метрологическую экспертизу методики измерений представляют следующие документы:

- проект документа, регламентирующего методику измерений;
- отчет об оценивании точности методики измерений.

6.2 Экспертизу материалов по разработке документа, регламентирующего методику измерений, проводят на договорной основе.

6.3 При положительных результатах метрологической экспертизы оформляют:

- заключение о соответствии методики измерений установленным метрологическим требованиям [9] с приложением результатов экспериментальных исследований;
- свидетельство об аттестации, которое регистрируют в отраслевом реестре под номером, состоящим из номера аттестата аккредитации метрологической службы ЗАО «ИСО», порядкового номера аттестованной методики измерений и года утверждения (например, № 01.00034/01.1042-2011).

При отрицательных результатах оформляют заключение о несоответствии методики измерений установленным требованиям, с указанием имеющихся замечаний и рекомендаций, и документы отправляют на доработку.

6.4 Рекомендуемый срок действия свидетельства об аттестации методики измерений 5 лет.

6.5 Исполнитель (эксперт) формирует дело, включающее все материалы по метрологической экспертизе документов по аттестации методики измерений, которое хранит в течение удвоенного срока действия свидетельства об аттестации.

6.6 При необходимости разработчик оформляет изменение к действующему документу на методику измерений (изменение норм точности; актуализация методики измерений) по приложению И.

Если изменение касается метрологических разделов, то исполнитель (эксперт) по результатам метрологической экспертизы оформляет документы по 6.3.

6.7 Сведения об аттестованных методиках измерений, применяемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, разработчик передает в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений для регистрации в едином реестре.

Приложение А
(рекомендуемое)

Порядок исследования точности аттестуемой методики измерений при наличии норм точности

А.1 Общие положения

А.1.1 Оценивают относительные показатели, характеризующие точность аттестуемой методики измерений:

- для методик химического анализа показатели $П_r$, $П_т$ и $П_{Rл}$;
- для сравнительных методик анализа показатели $П'_r$, $П'_т$ и $П'_{Rл}$.

А.1.2 Требования к эксперименту по оценке $П_r$ ($П'_r$), $П_т$ ($П'_т$) и $П_{Rл}$ ($П'_{Rл}$) приведены в Л.1-Л.6 (приложение Л).

А.1.3 Получаемые результаты измерений должны содержать следующее число значащих цифр:

При значениях	Число значащих цифр
<0,1	2
0,1–10	3
≥10	4

А.1.4 Не допускается произвольное исключение результатов определений.

А.2 Оценка повторяемости (сходимости) методики измерений

Оценку повторяемости химических и сравнительных методик анализа проводят с применением СО, АС или однородных производственных проб.

По данным не менее K=50 серий измерений по n=2(3) параллельных определений вычисляют:

- величину $D_{rj} = \dfrac{(X_{max} - X_{min})_j}{r(r_c)}$, (А.1)

- величину $П_r$, характеризующую повторяемость методики

$$П_r = \frac{\sum_{j=1}^{K} D_{rj}}{K}, \quad (А.2)$$

где i – номер результата параллельных определений ($i = \overline{1,n}$);

j – номер серии определений ($j = \overline{1,K}$);

X_{max} и X_{min} – наибольший и наименьший результат в серии определений;

r (r_c) – предел повторяемости (по приложению К).

Проверяют соответствие полученного значения $П_r$ допускаемому $Д_r$ и недопускаемому $Н_r$ для K=50 по таблице А.1.

Если $П_r \le Д_r$, повторяемость аттестуемой методики соответствует установленным требованиям.

Если $П_r \ge Н_r$, повторяемость аттестуемой методики не соответствует установленным требованиям.

При $Д_r < П_r < Н_r$ проводят дополнительные определения группами по 10 серий с оценкой результатов после выполнения каждой группы анализов.

При K=100 определения прекращают; если $П_r \le Д_r$, сходимость методики соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что разброс результатов параллельных определений превышает допускаемый.

А.3 Оценка точности методики измерений

А.3.1 Оценку точности методики химического анализа проводят на основе воспроизведения аттестованных характеристик в СО или АС.

По данным не менее K=50 серий по n=2(3) параллельных определений (согласно методики измерений) вычисляют:

- среднее арифметическое ($\overline{X}$) результатов параллельных определений в каждой серии

$$\overline{X}_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{ij}, \qquad (A.3)$$

- величину $\delta_{tj} = \frac{\left|\overline{X}_j - A_{CO}\right|}{\sigma_{Rл}}$, (A.4)

- величину $П_т$, характеризующую точность методики

$$П_т = \frac{\sum_{j=1}^{K} \delta_{tj}}{K}, \qquad (A.5)$$

где i – номер результата параллельных определений ($i = \overline{1,n}$);

j – номер серии определений ($j = \overline{1,K}$);

$A_{со}$ – аттестованное (опорное) значение определяемого показателя в СО или АС;

$\sigma_{Rл}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности для химических методов анализа по приложению К.

Проверяют соответствие полученного значения $П_т$ допускаемому $Д_т$ и недопускаемому $Н_т$ для K=50 по таблице А.1.

Если $П_т \le Д_т$, точность аттестуемой методики соответствует установленным требованиям.

Если $П_т \ge Н_т$, точность аттестуемой методики не соответствует установленным требованиям.

При $Д_т < П_т < Н_т$ проводят дополнительные определения группами по 10 серий с оценкой результатов после выполнения каждой группы анализов.

При K=100 определения прекращают; если $П_т \le Д_т$, точность методики соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что точность аттестуемой методики не соответствует установленным нормам.

А.3.2 Оценку точности сравнительной методики анализа проводят с применением однородных производственных проб*, проанализированных аттестованной методикой химического** анализа.

По данным измерений каждой из K=50 однородных производственных проб вычисляют:

- средние арифметические значения результатов двух (трех) параллельных определений, полученных аттестуемой ($\overline{X}_{атт,j}$) и химической ($\overline{X}_{хим,j}$) методиками в каждой серии

$$\overline{X}_{атт,j} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{атт,ij}, \qquad (A.6)$$

$$\overline{X}_{хим,j} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{хим,ij}, \qquad (A.7)$$

- величину $D_{tj} = \frac{\left|\overline{X}_{атт,j} - \overline{X}_{хим,j}\right|}{\sqrt{\sigma_{Rл,c}^2 + \sigma_{Rл}^2}}$, (A.8)

- величину $П'_т$, характеризующую точность сравнительной методики измерений

---

* Допускается проводить оценку $П'_т$ на основе воспроизведения аттестованных характеристик в СО по составу и физико-химическим свойствам, соответствующих однородным производственным пробам, в порядке, установленном А.3.1 (при замене $\sigma_{Rл}$ на $\sigma_{Rл,c}$).

** Для оценки точности сравнительной методики анализа может быть использована стандартизованная (аттестованная) сравнительная методика анализа.

$$П'_т = \frac{\sum_{j=1}^{K} D_{ij}}{K}, \qquad (А.9)$$

где i – номер результата параллельных определений ($i = \overline{1,n}$),

j – номер серии определений ($j = \overline{1,K}$),

$\sigma_{Rл,с}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности для сравнительных методов анализа по приложению К.

Проверяют соответствие полученного значения $П'_т$ допускаемому $Д'_т$ и недопускаемому $Н'_т$ для K=50 по таблице А.1.

Если $П'_т \le Д'_т$, точность аттестуемой методики соответствует установленным требованиям.

Если $П'_т \ge Н'_т$, точность аттестуемой методики не соответствует требованиям.

При $Д'_т < П'_т < Н'_т$ проводят дополнительные определения группами по 10 однородных производственных проб с оценкой результатов после выполнения каждой группы анализов.

При K=100 определения прекращают; если $П'_т \le Д'_т$, точность методики соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что точность аттестуемой методики не соответствует нормативной.

А.4 Оценка внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости методики измерений

А.4.1 По данным не менее 50 серий измерений аттестованных характеристик СО или АС (допускается использовать однородные производственные пробы) вычисляют:

- среднее арифметическое ($\overline{X}_j$) результатов параллельных определений в каждой серии

$$\overline{X}_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{ij}, \qquad (А.10)$$

- общие средние ($\overline{\overline{X}}$) по сериям отдельно для каждого СО или АС

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{j=1}^{K} \overline{X}_j}{K}, \qquad (А.11)$$

- отклонения ($\delta_{Rл}$) значений $\overline{X}_j$ от соответствующего общего среднего $\overline{\overline{X}}$, выраженные в долях $\sigma_{Rл}$

$$\delta_{Rл,j} = \frac{\overline{X}_j - \overline{\overline{X}}}{\sigma_{Rл}}, \qquad (А.12)$$

- величину $П_{Rл}$, характеризующую внутрилабораторную прецизионность методики

$$П_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{K} (\delta_{Rл,j})^2}{K-1}}, \qquad (А.13)$$

где i – номер результата параллельных определений ($i = \overline{1,n}$);

j – номер серии определений ($j = \overline{1,K}$).

Проверяют соответствие полученного значения $П_{Rл}$ допускаемому $Д_{Rл}$ и недопускаемому $Н_{Rл}$ для K=50 по таблице А.1.

Если $П_{Rл} \le Д_{Rл}$, внутрилабораторная прецизионность аттестуемой методики соответствует установленным требованиям.

Если $П_{Rл} \ge Н_{Rл}$, внутрилабораторная прецизионность аттестуемой методики не соответствует установленным требованиям.

При $Д_{Rл}<П_{Rл}<Н_{Rл}$ проводят дополнительные определения группами по 10 серий с оценкой результатов после выполнения каждой группы анализов.

При K=100 определения прекращают; если $П_{Rл}\leq Д_{Rл}$ внутрилабораторная прецизионность методики соответствует предъявляемым требованиям, в противном случае принимают, что внутрилабораторная прецизионность методики не отвечает установленным требованиям.

Примечание - Оценку $П'_{Rл}$ проводят по А.4.1, заменяя $\sigma_{Rл}$ на $\sigma_{Rл,c}$.

А.4.2 Если $П_т$ ($П'_т$), $П_r$ ($П'_r$) и $П_{Rл}$ ($П'_{Rл}$) отвечают установленным требованиям, воспроизводимость аттестуемой методики измерений соответствует нормированной.

В этом случае назначают показатели точности методики измерений в соответствии с установленными нормами точности.

Таблица А.1 - Допускаемые (Д) и недопускаемые (Н) значения относительных показателей, характеризующих точность аттестуемой методики измерений

K	$Д_т$	$Н_т$	$Д'_т$	$Н'_т$	$Д_{Rл}$	$Н_{Rл}$	n=2		n=3	
							$Д_r$	$Н_r$	$Д_r$	$Н_r$
	в долях $\sigma_{Rл}$ ($\sigma_{Rл,c}$)		в долях $\sqrt{\sigma^2_{Rл,c}+\sigma^2_{Rл}}$		в долях $\sigma_{Rл}$ ($\sigma_{Rл,c}$)		в долях r (r_c)			
50	0,75	1,0	0,75	1,0	0,85	1,1	0,35	0,45	0,50	0,65
60	0,75	1,0	0,75	1,0	0,85	1,1	0,35	0,45	0,55	0,65
70	0,80	1,0	0,80	1,0	0,85	1,1	0,35	0,45	0,55	0,65
80	0,80	1,0	0,80	1,0	0,95	1,0	0,35	0,45	0,55	0,65
90	0,80	0,95	0,80	0,95	0,95	1,0	0,35	0,40	0,55	0,65
100	0,80	--	0,80	--	0,95	--	0,35	--	0,55	--

Приложение Б
(рекомендуемое)

Оценка точности методики измерений в случае отсутствия норм точности

Б.1 Требования к эксперименту по оценке показателей точности в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2 приведены в приложении Л.

Полученные оценки показателей повторяемости (σ_r ($\sigma_{r,c}$)) и внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{Rл}$ ($\sigma_{Rл,c}$)) принимают в качестве приписанных характеристик погрешности методики измерений*). Показатель воспроизводимости (σ_R (σ_{Rc})) находят из соотношения:

$$\sigma_R = \gamma\sigma_{Rл}$$

или

$$\sigma_{R,c} = \gamma\sigma_{Rл,c}, \qquad (Б.1)$$

где γ, как правило, принимает значения от 1,1 до 2.

В этом случае требуется оценка только относительного показателя $П_л$ ($П'_л$), характеризующего правильность аттестуемой методики измерений.

Б.2 По результатам анализа СО или АС находят значение $П_л$ для химических или $П'_л$ для сравнительных методик. В случае отсутствия СО и невозможности приготовления АС вопрос решают в каждом конкретном случае по согласованию с ЗАО «ИСО».

Б.3 Для оценки величины $П_л$ ($П'_л$) по данным K=20-150 серий измерений аттестованных характеристик (X) в СО или АС вычисляют:

- *среднее арифметическое значение ($\overline{X}_j$) результатов параллельных определений в каждой серии*

$$\overline{X}_j = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{ij}, \qquad (Б.2)$$

- величину $\delta_{лj} = \dfrac{\overline{X}_j - X^0}{\sigma_{Rл}(\sigma_{Rл,c})}$, (Б.3)

- величину $П_л$ ($П'_л$), характеризующую точность аттестуемой методики, при отсутствии норм точности

$$П_л(П'_л) = \frac{\left|\sum_{j=1}^{K} \delta_{лj}\right|}{K}, \qquad (Б.4)$$

где i – номер результата параллельных определений ($i = \overline{1,n}$);

j – номер серии определений ($j = \overline{1,K}$);

Проверяют соответствие полученного значения $П_л$ ($П'_л$) по таблице Б.1.

Аттестуемая методика соответствует установленным требованиям, если $П_л$ ($П'_л$)≤$Д_л$.

Таблица Б.1 – Допускаемые ($Д_л$) значения относительного показателя $П_л$ ($П'_л$), характеризующего точность аттестуемой методики измерений

K	20-30	30-40	50	55-70	75-125	150
$Д_л$	0,12	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35

* Полученные приписанные характеристики следует сопоставить с требованиями нормативных документов, регламентирующих показатели качества объекта контроля [10], [11].

Б.4 Оценку точности сравнительной методики ($П'_п$) можно проводить на производственных (однородных) пробах, проанализированных химической методикой.

Для оценки величины $П'_п$ по данным K=20-150 серий определений однородных производственных проб вычисляют:

- средние арифметические результаты параллельных определений, полученных аттестуемой сравнительной ($\overline{X}_{атт,j}$) и химической ($\overline{X}_{хим,j}$) методиками

$$\overline{X}_{атт,j} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{атт,ij}, \qquad (Б.5)$$

$$\overline{X}_{хим,j} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} X_{хим,ij}, \qquad (Б.6)$$

- величину $\delta_{пj} = \dfrac{\overline{X}_{атт,j} - \overline{X}_{хим,j}}{\sqrt{\sigma^2_{Rп,с} + \sigma^2_{Rп}}}$, (Б.7)

- величину $П'_п$, характеризующую точность аттестуемой сравнительной методики, при отсутствии норм точности

$$П'_п = \frac{\left|\sum_{j=1}^{K} \delta_{пj}\right|}{K}, \qquad (Б.8)$$

где i – номер результата параллельных определений ($i = \overline{1,n}$);

j – номер серии определений ($j = \overline{1,K}$);

Аттестуемая сравнительная методика соответствует установленным требованиям, если $П'_п \le Д_п$, где $Д_п$ – по Б.3.

Приложение В
(рекомендуемое)

Пример оформления документа, регламентирующего методику химического анализа

НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ ПРЕДПРИЯТИЯ

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ

ФЕРРОТИТАН
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ НИКЕЛЯ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1 Назначение

1.1 Настоящий документ устанавливает методику (метод) измерений (далее – методику измерений) массовой доли никеля в ферротитане фотометрическим методом.

1.2 Диапазон измерений от 0,03 % до 1,0 % массовой доли никеля.

1.3 Методика предназначена для контроля качества продукции *(входного контроля, контроля технологического процесса)* и установления химического состава стандартных образцов (СО).

2 Нормативные ссылки

В дополнение к перечню нормативных документов, указанных в разделе 2 рекомендации [1], в настоящей методике, использованы ссылки на следующие НД *(указать в порядке возрастания регистрационного номера)*:

ГОСТ 849—2008	Никель первичный. Технические условия
ГОСТ 3118—77	Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3760—79	Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 4204—77	Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4328—77	Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77	Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5828—77	Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 5845—79	Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия
ГОСТ 20478—75	Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

Примечание – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ был отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Показатели точности методики

Формулируется один из следующих вариантов:

1 *В случае, когда нормы точности регламентированы [2] или другим НД [..]:* «Методика измерений имеет следующие показатели точности (таблица 1) и обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений Δ. Нормы точности регламентированы [2] (или другим НД [..])».

2 *В случае, когда показатели точности назначены по экспериментальным данным:* «Методика имеет следующие приписанные показатели точности (таблица 1) и обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений Δ. Показатели точности назначены [..] *(указывают письмо ЗАО «ИСО» и др.)*».

Таблица 1 – Значения показателей точности

В процентах

Массовая доля никеля	Доверительные границы погрешности*, ±Δ (*P*=0,95)	Показатель воспроизводимости, СКО, σ_R	Показатель внутрилабораторной прецизионности, СКО, $\sigma_{Rл}$	Показатель повторяемости, СКО, σ_r
От 0,03 до 0,05 включ.	0,006	0,0031	0,0026	0,0022
Св. 0,05 « 0,10 «	0,010	0,0049	0,0041	0,0034
« 0,10 « 0,20 «	0,015	0,0079	0,0066	0,0055
« 0,20 « 0,50 «	0,029	0,015	0,013	0,011
« 0,50 « 1,0 «	0,05	0,024	0,020	0,017

Систематическая погрешность незначима.

4 Метод измерений

Фотометрический метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя – надсернокислого аммония и последующем измерении оптической плотности раствора в диапазоне длин волн 440–470нм. Оптимальная концентрация никеля 10–50 мкг в 100 $см^3$ раствора. Железо, титан и другие элементы, мешающие определению никеля, осаждают аммиаком.

5 Общие требования и условия проведения измерений

5.1 Общие требования к проведению измерений при контроле качества продукции по рекомендации [1].

5.2 Общие требования к проведению измерений при установлении состава стандартных образцов в соответствии с НД, утвержденной в установленном порядке.

6 Требования к средствам измерений, стандартным образцам, аттестованным смесям, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам, растворам

6.1 Средства измерений, стандартные образцы, аттестованные смеси, испытательное и вспомогательное оборудование

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, аттестованные смеси и вспомогательное оборудование:

- фотоэлектроколориметр, спектрофотометр или другие аналитические приборы для измерения оптической плотности растворов с абсолютной погрешностью измерения коэффициента светопропускания не более ±1%;
- стандартные образцы ферротитана по ГОСТ 8.315 с аттестованным значением массовой доли никеля в соответствии с приложением А;
- аттестованные смеси в соответствии с [3];
- чашки платиновые по ГОСТ 6563;
- чашки из стеклоуглерода марки СУ-2000 по ТУ 1916-027-27208846-01 [4].

* Соответствует расширенной неопределенности *U* с коэффициентом охвата *k*=2.

6.2 Материалы, реактивы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие материалы, реактивы, растворы:
- железо карбонильное осч по ТУ 6-09-3000 [5], раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3;
- никель первичный по ГОСТ 849;
- титан треххлористый, 15 % раствор;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1;
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота фтористоводородная осч по ТУ 6-09-4015 [6] или по ТУ 6-09-3401 [7];
- кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:2;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3 (плотность 1,053 г/см^3);
- аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 30 г/дм^3;
- калий-натрий виннокислый 4-водный по ГОСТ 5845, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3;
- диметилглиоксим по ГОСТ 5828, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Примечание – Допускается использовать другие средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы, реактивы, растворы, обеспечивающие точность анализа, предусмотренную настоящей методикой.

7 Операции по подготовке к выполнению измерений

Растворы для анализа готовят следующим образом:

Растворы никеля. Раствор А, 0,001 г/см^3. 1,0000 г металлического никеля растворяют в 30 см^3 смеси соляной и азотной кислот в отношении 3:1 при нагревании. После растворения навески раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Растворы с меньшей массовой концентрацией никеля готовят соответствующим разбавлением раствора *А* водой перед использованием.

Щелочной раствор диметилглиоксима, 10 г/дм^3. 1г диметилглиоксима растворяют в 100 см^3 гидроокиси натрия (50 г/дм^3) и отфильтровывают через фильтр средней плотности.

Раствор железа, 10 г/дм^3. 10 г карбонильного железа растворяют при нагревании в 100 см^3 разбавленной 1:1 соляной кислоты, затем по каплям прибавляют азотную кислоту для окисления железа (II) и выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в 100 см^3 разбавленной 1:1 соляной кислоты, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют раствор через фильтр средней плотности.

8 Выполнение измерений

8.1 Массовую долю никеля в пробе определяют параллельно в двух навесках; при установлении химического состава СО – в соответствии с НД, утвержденной в установленном порядке.

8.2 Дробную навеску ферротитана массой 0,2-0,3 г растворяют одним из следующих способов:

Способ 1. При массовой доле кремния до 5 % навеску помещают в стакан, растворяют в 20 см^3 свежеприготовленной 1:2 серной кислоты и нагревают до полного растворения навески. Затем приливают по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания и в избыток 0,5-1 см^3, выпаривают содержимое стакана до паров серного ангидрида. Соли охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров серного ангидрида. Соли охлаждают, растворяют в 30–35 см^3 горячей воды при умеренном нагревании, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 200-250 см^3.

Способ 2. При массовой доле кремния свыше 5 % навеску помещают в платиновую чашку или чашку из стеклоуглерода, смачивают водой, приливают 5–10 см^3 фтористоводородной кислоты и осторожно по каплям 5 см^3 азотной кислоты, нагревают до полного растворения навески, приливают 20 см^3 разбавленной 1:2 серной кислоты и выпаривают до паров серного ангидрида.

Соли охлаждают, обмывают стенки чашки водой и снова выпаривают до паров серного ангидрида. Соли охлаждают, растворяют в 30-35 $см^3$ горячей воды при умеренном нагревании, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 200-250 $см^3$.

К раствору, полученному одним из указанных выше способов, приливают раствор аммиака небольшими порциями при перемешивании до выпадения осадка гидроокисей железа и титана и в избыток 60-70 $см^3$. Раствор охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой плотный фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвоту раствора, содержащую от 10 до 50 мкг никеля, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и последовательно при перемешивании приливают 2-3 $см^3$ раствора калия-натрия виннокислого, 15 $см^3$ раствора гидроокиси натрия, 10 $см^3$ раствора надсернокислого аммония, 10 $см^3$ раствора диметилглиоксима. Через 2-3 минуты доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора через 10 минут при длине волны 440- 470 нм относительно воды или холостого (контрольного) опыта, который проводят через все стадии анализа одновременно с пробой.

Массовую долю никеля в пробе вычисляют методом сравнения.

8.3 *Приготовление раствора сравнения.* В стаканы помещают стандартный раствор никеля в количестве, соответствующем его массе в навеске анализируемой пробы, приливают растворы железа и треххлористого титана в количествах, соответствующих их массам в навеске анализируемой пробы, приливают 20 $см^3$ разбавленной 1:2 серной кислоты, 0,5-1 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают до паров серного ангидрида. Соли растворяют в 30 $см^3$ горячей воды при умеренном нагревании.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 200-250 $см^3$ и далее поступают по 8.2.

Для раствора сравнения проводят свой холостой (контрольный) опыт, в который вводят растворы железа и титана.

Примечание – Допускается использовать для приготовления раствора сравнения стандартный образец, близкий по химическому составу к анализируемой пробе.

8.4 Массовую долю никеля (X, %) в анализируемой пробе вычисляют по формуле (1) при измерении оптической плотности относительно воды и по формуле (2) при измерении оптической плотности относительно контрольного опыта:

$$X = \frac{100C_{ст}\left(D_x - \overline{D}_{ко}\right)}{m\left(\overline{D}_{ст} - \overline{D}_{1ко}\right)}, \quad (1)$$

$$X = \frac{100C_{ст}D_x}{\overline{D}_{ст}m}, \quad (2)$$

где $C_{ст}$ – масса никеля в растворе сравнения, г;

D_x – значение оптической плотности раствора анализируемой пробы;

$\overline{D}_{ко}$ – среднее арифметическое значение оптических плотностей контрольного опыта;

$\overline{D}_{ст}$ – среднее арифметическое значение оптических плотностей раствора сравнения;

$\overline{D}_{1ко}$ – среднее арифметическое значение оптических плотностей холостого (контрольного) опыта для раствора сравнения;

m – масса навески пробы, г.

9 Проверка приемлемости и вычисление результатов измерений

9.1 Выполняют два параллельных определения массовой доли никеля в условиях повторяемости.

9.2 Результаты признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между результатами двух измерений (X_1, X_2) не превышает значения предела повторяемости r (таблица 2):

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (3)$$

где $r = 2{,}77\sigma_r$ (P=0,95).

В этом случае за результат измерений принимают среднее арифметическое результатов параллельных измерений.

Если условие (3) не выполняется, получают еще два результата в условиях повторяемости. Результаты признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между результатами четырех измерений не превышает критического диапазона $CR_{0,95}(4)$ (таблица 2):

$$(X_{max}-X_{min})_{(4)} \le CR_{0,95}(4), \quad (4)$$

где $CR_{0,95}(4)=3,63\sigma_r$.

В этом случае за результат измерений принимают среднее арифметическое четырех результатов.

Если условие (4) не выполняется, то в качестве результата может быть принята медиана результатов четырех измерений, при этом результаты четырех измерений упорядочивают в ряд по возрастанию и рассчитывают медиану по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(2)} + X_{(3)}}{2}, \quad (5)$$

где $X_{(2)}$ и $X_{(3)}$ – второй и третий по величине результат.

В этом случае выясняют и устраняют причины повышенного разброса результатов.

10 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений

Не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб проводят анализ образца для контроля (СО, аттестованная смесь (АС)). Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата определения массовой доли никеля в образце для контроля $\overline{X}$ от аттестованного (расчетного) значения A_{CO} не превышает норматив контроля точности $K_т$ (таблица 2):

$$\left|\overline{X} - A_{CO}\right| \le K_т, \quad (6)$$

где $K_т=1,64\sigma_{R_л}$ (P=0,90).

При невыполнении условия (6) измерения повторяют.

При повторном невыполнении условия (6) измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

11 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале. Форма протокола и журнала устанавливается руководителем лаборатории (руководителем предприятия). Протокол или запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

Совместно с результатом измерений $\overline{X}$ указывают доверительные границы его погрешности $\pm\Delta$ и представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \ P=0,95.$$

Примечания

1 Величина Δ соответствует расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2.

2 Допускается сопровождать результат измерения, вместо указания доверительных границ его погрешности и вероятности, ссылкой на Свидетельство об аттестации методики измерений, удостоверяющее значение показателя точности методики [8].

3 В случае, когда за окончательный результат измерений принимают медиану, результат измерений представляют без указания доверительных границ его погрешности.

12 Статистический анализ качества результатов измерений

По результатам контроля внутрилабораторной прецизионности проводят статистический анализ за установленный контролируемый период в соответствии с 12.1.

12.1 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений

12.1.1 Выполняют определение массовой доли никеля в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

12.1.2 Число повторных измерений определяют в зависимости от общего числа измерений за установленный контролируемый период (квартал, полугодие) по таблице 17* рекомендации [9].

12.1.3 Расхождение между двумя результатами измерений $\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$, полученными в различных условиях, не должно превышать норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (таблица 2):

$$\left|\overline{X_1} - \overline{X_2}\right| \le R_л, \qquad (7)$$

где $R_л = 2{,}77\sigma_{Rл}$, (P=0,95).

12.1.4 Число расхождений результатов первичного и повторного анализа, превышающих допускаемые значения $R_л$ сравнивают с приемочным и браковочным числами (таблица 17* рекомендации [9]).

Таблица 2 – Значения нормативов контроля

В процентах

Массовая доля никеля	Предел повторяемости, r (P=0,95)	Критический диапазон, $CR_{0,95}(4)$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $R_л$ (P=0,95)	Предел воспроизводимости, R (P=0,95)	Норматив контроля точности, $К_т$ (P=0,90)
От 0,03 до 0,05 включ.	0,006	0,008	0,007	0,009	0,004
Св. 0,05 « 0,10 «	0,009	0,012	0,011	0,014	0,007
« 0,10 « 0,20 «	0,015	0,020	0,018	0,022	0,011
« 0,20 « 0,50 «	0,030	0,040	0,036	0,042	0,021
« 0,50 « 1,0 «	0,05	0,06	0,06	0,07	0,03

13 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

13.1 Результаты измерений, полученные в двух лабораториях ($\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$), признают приемлемыми, если их абсолютное расхождение не превышает предел воспроизводимости R (таблица 2):

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R, \qquad (8)$$

где $R = 2{,}77\sigma_R$, (P=0,95).

13.2 При нарушении условия (8) устанавливают причины, вызвавшие недопустимое расхождение результатов измерений.

14 Требования к квалификации оператора

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой количественного химического анализа.

15 Требования безопасности

Требования безопасности в соответствии с разделом 8 рекомендации [1] *(либо указывают НД, действующие на предприятии)*

---

* Для методик измерений показателей состава и свойств объектов производственного экологического, санитарного контроля и мониторинга состояния окружающей природной среды следует пользоваться таблицей 16 рекомендации [9].

Библиография

[1]	Рекомендация М 15—2010	Общие требования к проведению количественного химического анализа
[2]	Рекомендация М 20—2010	Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии
[3]	Рекомендация по межгосударственной стандартизации РМГ 60—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
[4]	Технические условия ТУ 1916-027-27208846-01	Чашки из стеклоуглерода марки СУ-2000
[5]	Технические условия ТУ 6-09-3000-78	Железо карбонильное ос.ч
[6]	Технические условия ТУ 6-09-4015-78	Кислота фтористоводородная ос.ч.
[7]	Технические условия ТУ 6-09-3401-88	Фтористоводородная кислота ос.ч.
[8]	Правила по межгосударственной стандартизации ПМГ 96—2009	Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления
[9]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Приложение Г
(рекомендуемое)

Пример оформления документа, регламентирующего методику спектрального анализа

НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ ПРЕДПРИЯТИЯ

МЕТОДИКА (МЕТОД) ИЗМЕРЕНИЙ

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЛЕГИРОВАННАЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АЗОТА
СПЕКТРАЛЬНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1 Назначение

1.1 Настоящий документ устанавливает методику (метод) измерений (далее – методику измерений) массовой доли азота в стали углеродистой и легированной спектральным фотоэлектрическим методом.

1.2 Диапазон измерений от 0,001 % до 0,05 % массовой доли азота.

1.3 Методика предназначена для контроля качества продукции *(входного контроля, контроля технологического процесса)* и установления химического состава стандартных образцов (СО).

2 Нормативные ссылки

В дополнение к перечню нормативных документов, указанных в разделе 2 рекомендации [1], в настоящей методике, использованы ссылки на следующие НД *(указать в порядке возрастания регистрационного номера)*:

ГОСТ Р 54153—2010	Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа
ГОСТ 6456—82	Шкурка шлифовальная бумажная. Технические условия
ГОСТ 7565—81 (ИСО 3772—89)	Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для определения химического состава
ГОСТ 10157—79	Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

Примечание – При пользовании настоящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим документом, следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ был отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Показатели точности методики

Формулируется один из следующих вариантов:

1 *В случае, когда нормы точности регламентированы [2] или другим НД [..]:* «Методика измерений имеет следующие показатели точности (таблица 1) и обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений Δ. Нормы точности регламентированы [2] (или другим НД [..])».

2 *В случае, когда показатели точности назначены по экспериментальным данным:* «Методика имеет следующие приписанные показатели точности (таблица 1) и обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений Δ. Показатели точности назначены [..] *(указывают письмо ЗАО «ИСО» и др.)*».

Таблица 1 – Значения показателей точности

В процентах

Массовая доля азота	Доверительные границы погрешности*, ±Δ (*P*=0,95)	Показатель воспроизводимости (СКО), $\sigma_{R.c}$	Показатель повторяемости (СКО), $\sigma_{r.c}$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), $\sigma_{Rл.c}$
От 0,001 до 0,002 включ.	0,0008	0,00041	0,00028	0,00034
Св. 0,002 « 0,005 «	0,0013	0,00066	0,00046	0,00055
« 0,005 « 0,010 «	0,0020	0,0010	0,00069	0,00083
« 0,010 « 0,02 «	0,003	0,0015	0,0011	0,0013
« 0,02 « 0,05 «	0,005	0,0026	0,0018	0,0022

Систематическая погрешность незначима

4 Метод измерений

Метод основан на возбуждении атомов элементов стали электрическим разрядом, разложении излучения в спектр, измерении аналитических сигналов, пропорциональных интенсивности или логарифму интенсивности спектральных линий и последующем определении массовой доли азота с помощью градуировочной характеристики.

5 Общие требования и условия проведения измерений

5.1 Общие требования к проведению измерений при контроле качества продукции по Рекомендации [1].

5.2 Общие требования к проведению измерений при установлении состава стандартных образцов в соответствии с НД, утвержденной в установленном порядке.

5.3 Условия проведения измерений по ГОСТ Р 54153 *(или другому НД)*.

5.4 Длина волны спектральной линии, используемой для определения массовой доли азота – 149,3 нм.

6 Отбор и подготовка проб

Отбор и подготовка проб – по ГОСТ 7565. Поверхность пробы, предназначенную для обыскривания, затачивают на плоскость. На поверхности не допускаются раковины, шлаковые включения, цвета побежалости и другие дефекты.

7 Требования к средствам измерений, стандартным образцам, вспомогательному оборудованию, материалам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, материалы и другие технические средства:

- фотоэлектрические вакуумные установки индивидуальной градуировки;
- стандартные образцы стали по ГОСТ 8.315 с аттестованным значением массовой доли азота в соответствии с приложением А;
- отрезной станок типов 8230 и 2К337;
- шлифовальный станок модели 2Е881;
- точильно-шлифовальный станок (обдирочно-наждачный) типа ТЩ-500;
- шкурка шлифовальная бумажная типа 2 на бумаге марки БШ-200 (П7) из нормального электрокорунда зернистостью 40-60 по ГОСТ 6456;
- аргон газообразный высшего сорта по ГОСТ 10157.

Примечание – Допускается использовать другие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, обеспечивающие точность анализа, предусмотренную настоящей методикой.

* Соответствует расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k=2.

8 Операции по подготовке к выполнению измерений

8.1 Подготовку установки к выполнению измерений проводят в соответствии с инструкцией по обслуживанию и эксплуатации установки.

8.2 Градуировку фотоэлектрической установки осуществляют экспериментально при внедрении методики измерений с помощью стандартных образцов (СО).

Примечание – Допускается применение однородных проб, проанализированных стандартизованными или аттестованными методиками химического анализа.

8.3 При градуировке выполняют не менее пяти серий измерений в разные дни работы фотоэлектрической установки. В серии для каждого СО проводят по две пары параллельных (выполняемых одно за другим на одной поверхности) измерений. Порядок пар параллельных измерений для всех СО в серии рандомизируют. Вычисляют среднее арифметическое значение аналитических сигналов по серии и среднее арифметическое значение аналитических сигналов для пяти серий измерений для каждого СО.

Устанавливают градуировочную характеристику, которую выражают в виде формулы, графика или таблицы. Градуировочную характеристику используют для определения массовой доли азота непосредственно или с учетом влияния химического состава и физико-химических свойств объекта.

Примечание – Допускается установление градуировочных характеристик фирмой-поставщиком средства измерения, при этом точность результатов анализа должна соответствовать требованиям настоящей методики.

9 Контроль стабильности градуировочной характеристики

9.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений осуществляют не реже одного раза в смену с помощью СО или однородных проб. Допускается проводить контроль только для верхнего предела или середины диапазона измерений.

Для СО (пробы) выполняют два измерения аналитического сигнала в условиях повторяемости. Значения аналитического сигнала N выражают в единицах массовой доли, проверяют приемлемость полученных результатов измерений в соответствии с 11.2.

9.2 Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое значение $\overline{N}$ и разность по формуле:

$$\Delta N = N_0 - \overline{N}, \qquad (1)$$

где N_0 – значение аналитического сигнала, выраженное в единицах массовой доли азота, для СО (пробы), полученное способом, указанным в 8.3.

9.3 Если ΔN превышает допускаемое значение $\delta_{ст,с}=1{,}64\sigma_{Rл,с}$ при P=0,90 (таблица 2), измерения повторяют. Если при повторных измерениях ΔN превышает допускаемое значение, осуществляют восстановление градуировочной характеристики.

10 Выполнение измерений

10.1 Массовую долю азота в пробе определяют параллельно в двух навесках; при установлении химического состава СО – в соответствии с НД, утвержденной в установленном порядке.

10.2 Процесс анализа полностью автоматизирован с момента установки пробы до выдачи результатов измерений в процентах на экран видеодисплея и распечатки на принтере в последовательности, заданной определенной программой ЭВМ.

11 Проверка приемлемости и вычисление результатов измерений

11.1 Выполняют два измерения массовой доли азота в условиях повторяемости.

11.2 Результаты признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между полученными результатами (X_1, X_2) не превышает предела повторяемости $r_с$ (таблица 2):

$$|X_1 - X_2| \le r_c, \quad (2)$$

где $r_c = 2{,}77\sigma_{r,c}$, (P=0,95).

В этом случае за результат измерений принимают среднее арифметическое двух результатов измерений.

Если условие (2) не выполняется, получают еще два результата в условиях повторяемости. Результаты признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между результатами четырех измерений не превышает критического диапазона $CR_{0,95}(4)$ (таблица 2):

$$(X_{max} - X_{min})_{(4)} \le CR_{0,95}(4), \quad (3)$$

где $CR_{0,95}(4) = 3{,}63\sigma_{r,c}$.

В этом случае за результат измерений принимают среднее арифметическое четырех результатов.

Если условие (3) не выполняется, то в качестве результата может быть принята медиана результатов четырех измерений, при этом результаты четырех измерений упорядочивают в ряд по возрастанию и рассчитывают медиану по формуле:

$$\overline{X} = \frac{X_{(2)} + X_{(3)}}{2}, \quad (4)$$

где $X_{(2)}$ и $X_{(3)}$ – второй и третий по величине результат.

В этом случае выясняют и устраняют причины повышенного разброса результатов.

12 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений

12.1 Выполняют анализ образца для контроля (СО). Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата измерения содержания азота в стандартном образце $\overline{X}$ от аттестованного (расчетного) значения C не превышает норматив контроля $К_{т,с}$ (таблица 2):

$$\left|\overline{X} - A_{CO}\right| \le K_{т,с}, \quad (5)$$

где $К_{т,с} = 1{,}64\sigma_{Rл,c}$, ($P$=0,90).

12.2 При невыполнении условия (5) измерения повторяют.

При повторном невыполнении условия (5) измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

13 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале. Форма протокола и журнала устанавливается руководителем лаборатории (руководителем предприятия). Протокол или запись в журнале удостоверяет лицо, проводившее измерения.

Совместно с результатом измерений $\overline{X}$ указывают доверительные границы его погрешности ±Δ и представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \ P{=}0{,}95.$$

Примечания

1 Величина Δ соответствует расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2.

2 Допускается сопровождать результат измерения, вместо указания доверительных границ его погрешности и вероятности, ссылкой на Свидетельство об аттестации методики измерений, удостоверяющее значение показателя точности методики [3].

3 В случае, когда за окончательный результат измерений принимают медиану, результат измерений представляют без указания доверительных границ его погрешности.

14 Статистический анализ качества результатов измерений

По результатам контроля правильности по 14.1 и внутрилабораторной прецизионности по 14.2 проводят статистический анализ за установленный контролируемый период.

14.1 Контроль правильности результатов измерений

14.1.1 Проводят выборочное сравнение результатов спектрального анализа с результатами химического анализа, выполняемого стандартизованными или аттестованными методиками.

14.1.2 Число контролируемых результатов должно быть не менее 0,3 % общего числа результатов измерений за контролируемый период.

14.1.3 Правильность измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов спектрального и химического анализа, превышающих допускаемое значение $К_{х\text{-}с}$ (таблица 2), составляет не более 5 % числа проконтролированных результатов. Значение норматива контроля $К_{х\text{-}с}$ рассчитывают по формуле:

$$К_{х\text{-}с} = 1{,}96\sqrt{\sigma^2_{Rл} + \sigma^2_{Rл,с}}\ , (P{=}0{,}95) \qquad (6)$$

где $\sigma_{Rл}$ и $\sigma_{Rл,с}$ – значения показателей внутрилабораторной прецизионности химической и спектральной методики измерений, соответственно.

14.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений

14.2.1 Выполняют определение массовой доли азота в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

14.2.2 Число повторных измерений должно быть не менее 0,3 % от общего числа измерений за контролируемый период.

14.2.3 Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализа $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, превышающих норматив контроля $R_{л,с}$ (таблица 2), составляет не более 5 % от числа проконтролированных результатов. Значение норматива контроля $R_{л,с}$ рассчитывают по формуле:

$$R_{л,с} = 2{,}77\sigma_{Rл,с},\ (P{=}0{,}95). \qquad (7)$$

Таблица 2 – Значения нормативов контроля

В процентах

Массовая доля азота	Предел повторяемости, $r_с$ (P=0,95)	Предел воспроизводимости, $R_с$ (P=0,95)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, $\delta_{ст,с}$ (P=0,90)	Норматив контроля точности		Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{л,с}$ (P=0,95)	Критический диапазон $CR_{0,95}$(4)
				$К_{х\text{-}с}$ (P=0,95)	$К_{т,с}$ (P=0,90)		
От 0,001 до 0,002 включ.	0,0008	0,0011	0,0006	0,0008	0,0006	0,0009	0,0010
Св. 0,002 « 0,005 «	0,0013	0,0018	0,0009	0,0014	0,0009	0,0015	0,0017
« 0,005 « 0,010 «	0,0019	0,0028	0,0014	0,0021	0,0014	0,0023	0,0025
« 0,010 « 0,02 «	0,003	0,004	0,002	0,003	0,002	0,004	0,004
« 0,02 « 0,05 «	0,005	0,007	0,004	0,005	0,004	0,006	0,007

15 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Результаты измерений, полученные в двух лабораториях ($\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$), признают приемлемыми, если их абсолютное расхождение не превышает предел воспроизводимости $R_с$ (таблица 2):

$$|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le R_с, \qquad (8)$$

где $R_с = 2{,}77\sigma_{Rс}$, (P=0,95).

При нарушении условия (8) устанавливаются причины, вызвавшие недопустимое расхождение результатов измерений.

16 Требования к квалификации оператора

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой работы на фотоэлектрической установке.

17 Требования безопасности

Требования безопасности в соответствии с разделом 8 Рекомендации [1] *(либо указывают НД, действующие на предприятии).*

Библиография

[1]	Рекомендация М 15—2010	Общие требования к проведению количественного химического анализа
[2]	Рекомендация М 20—2010	Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии
[3]	Правила по межгосударственной стандартизации ПМГ 96—2009	Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

Приложение Д
(рекомендуемое)

Форма титульного листа и страницы, следующей за титульным листом документа, регламентирующего методику измерений

Д.1 Форма титульного листа документа, регламентирующего методику измерений

Логотип и наименование организации-разработчика методики измерений

Статус документа (например, стандарт организации, нормативный документ предприятия)	Обозначение документа, присвоенное организацией-разработчиком

Методика (метод) измерений

НАИМЕНОВАНИЕ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

Аттестована

Наименование организации,

осуществлявшей аттестацию методики

Наименование населенного пункта, где расположена организация-разработчик
Год принятия

Д.2 Форма страницы, следующей за титульным листом документа, регламентирующего методику измерений

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

(разработчик вносит свои данные)

РАЗРАБОТАНА _____
(полное наименование организации-разработчика)

ИСПОЛНИТЕЛЬ _____
(наименование подразделения, разработавшего методику измерений)

АДРЕС _____
(почтовый адрес организации-разработчика)

тел/факс _____

Руководитель организации-разработчика _____
(должность, инициалы, фамилия)

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА Метрологической службой ЗАО «ИСО»

Аттестат аккредитации _____

АДРЕС Россия, 620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а

тел/факс. (343) 228-18-97 / (343) 228-18-98

Руководитель организации,
аттестовавшей методику (метод) измерений _____ _____
должность *инициалы, фамилия*

РАЗРАБОТАНА *(Взамен или Впервые)*

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер свидетельства об аттестации методики (метода) измерений по отраслевому реестру _____
номер, дата

Регистрационный номер методики (метода) измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений* _____
номер, дата

* Для методик (методов) измерений, применяемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, либо в добровольном порядке.

Приложение Е
(рекомендуемое)

Форма последней страницы документа, регламентирующего методику измерений

Обозначение документа, регламентирующего методику измерений (присвоенное организацией-разработчиком)

РУКОВОДИТЕЛЬ РАЗРАБОТКИ:

должность	*наименование организации-разработчика*	*личная подпись*	*инициалы, фамилия*

ИСПОЛНИТЕЛИ:

должность	*личная подпись*	*инициалы, фамилия*
должность	*личная подпись*	*инициалы, фамилия*

УТВЕРЖДЕНА:

наименование документа об утверждении методики измерений	*номер документа*	*дата принятия документа*

Руководитель организации-разработчика

должность	*личная подпись*	*инициалы, фамилия*

МП

Примечания

1 Указанный состав подписей должностных лиц предприятия-разработчика документа, регламентирующего методику измерений, может быть изменен по решению руководителя соответствующего предприятия.

2 Если на предприятии-разработчике документа, регламентирующего методику измерений, создана метрологическая служба, то проект документа подписывает также ее руководитель.

3 При подписании документа, регламентирующего методику измерений, руководитель предприятия-разработчика указывает дату подписания.

Приложение Ж
(рекомендуемое)

Форма обязательного приложения к документу, регламентирующему методику измерений

Приложение
(обязательное)

Стандартные образцы и аттестованные смеси, применяемые при контроле точности результатов измерений

Номер СО, АС	Наименование СО, АС	Наименование контролируемого показателя	Аттестованное значение	Доверительные границы погрешности аттестованного значения, $\pm\Delta$ (P=0,95)

Допускается использовать другие стандартные образцы (аттестованные смеси), соответствующие области применения данной методики, с погрешностью аттестованного значения, не превышающей половины значения погрешности методики.

Примечание – Заполняется в соответствии с данными паспорта ГСО, СОП и методикой приготовления АС.

Приложение И
(рекомендуемое)

Форма первой, второй и последующих страниц изменения к документу, регламентирующему методику измерений

И.1 Форма первой страницы изменения к документу, регламентирующему методику измерений

Логотип и наименование организации-разработчика методики измерений

Изменение № _____
обозначение и наименование документа

Принято _____ _____ _____
наименование документа об утверждении изменения к методике (методу) измерений | *номер документа* | *дата принятия документа*

Руководитель организации-разработчика _____ _____ _____
должность | *личная подпись* | *инициалы, фамилия*

МП

Главный метролог ЗАО «ИСО» _____ _____
личная подпись | *инициалы, фамилия*

МП

Дата введения в действие настоящего изменения _____ _____ _____
число | *месяц* | *год*

И.2 Форма второй и последующих страниц изменения к документу, регламентирующему методику измерений

Изменение № _____
обозначение и наименование документа

Текст изменения

_____

_____

Примечание – Подписи на последней странице изменения к документу оформляют так же, как и для документа, регламентирующего методику измерений.

Приложение К
(справочное)

Формулы для расчета показателей точности методики и нормативов контроля точности результатов измерений

К.1 Показатель точности методики измерений – доверительные границы погрешности методики измерений, ±Δ (соответствует расширенной неопределенности результата измерений U с коэффициентом охвата k=2):

$$\Delta=1{,}96\sigma_R(\sigma_{Rc}), \quad (К.1)$$

где σ_R (σ_{Rc}) – нормированное значение показателя воспроизводимости химических (сравнительных) методов измерений по рекомендации [12] или назначенное по экспериментальным данным предприятия.

К.2 Показатель повторяемости (сходимости):

$$\sigma_r=0{,}70\sigma_R, \quad (К.2)$$

$$\sigma_{r,c}=0{,}70\sigma_{Rc}. \quad (К.3)$$

К.3 Показатели внутрилабораторной прецизионности для химических методов анализа $\sigma_{Rл}$ и сравнительных (спектральных) методов $\sigma_{Rл,c}$ устанавливают из соотношений, соответственно:

$$\sigma_{Rл}=0{,}84\sigma_R, \quad (К.4)$$

$$\sigma_{Rл,c}=0{,}84\sigma_{Rc}. \quad (К.5)$$

На основе фактических данных может быть установлено другое соотношение: от 0,7 до 1.

К.4 Предел повторяемости (сходимости) для двух параллельных определений r (r_c), критический диапазон для трех $CR_{0,95}(3)$ и четырех $CR_{0,95}(4)$ результатов параллельных измерений для доверительной вероятности P=0,95:

$$r=2{,}77\sigma_r, \quad (К.6)$$

$$r_c=2{,}77\sigma_{r,c}, \quad (К.7)$$

$$CR_{0,95}(3)=3{,}31\sigma_r\,(\sigma_{rc}), \quad (К.8)$$

$$CR_{0,95}(4)=3{,}63\sigma_r\,(\sigma_{r,c}). \quad (К.9)$$

К.5 Норматив контроля точности при оперативном контроле процедуры выполнения измерений по СО или АС:

$$К_т=1{,}64\sigma_{Rл}, \quad (К.10)$$

$$К_{т,c}=1{,}64\sigma_{Rл,c}, \quad (К.11)$$

где $К_т$ ($К_{т,c}$) – допускаемое (для доверительной вероятности P=0,90*) отклонение воспроизведенного в СО или АС значения контролируемого показателя от аттестованного (опорного) значения;

К.6 Предел воспроизводимости методики измерений для доверительной вероятности P=0,95:

$$R=2{,}77\sigma_R, \quad (К.12)$$

$$R_c=2{,}77\sigma_{Rc}. \quad (К.13)$$

К.7 Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для доверительной вероятности P =0,95:

$$R_л=2{,}77\sigma_{Rл}, \quad (К.14)$$

---

* Для методик производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды допускается уровень доверительной вероятности 0,95.

$$R_{л,с}=2,77\sigma_{Rл,с}. \quad (К.15)$$

К.8 Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики:

$$\delta_{ст}=1,64\sigma_{Rл}, \quad (К.16)$$

$$\delta_{ст,с}=1,64\sigma_{Rл,с}, \quad (К.17)$$

где $\delta_{ст}$ ($\delta_{ст,с}$) – допускаемое (для доверительной вероятности P=0,90*) расхождение между результатами воспроизведения аттестованных характеристик СО или АС (для сравнительных методик допускается использовать результаты анализа производственных проб, проанализированных стандартизованной или аттестованной методикой химического анализа), полученные при установлении градуировочных характеристик, и их значениями при контроле стабильности градуировочных характеристик.

К.9 Норматив контроля точности результатов измерений, полученных сравнительными методами, путем сопоставления с результатами химического анализа:

$$K_{х-с}=1,96\sqrt{\sigma^2_{Rл}+\sigma^2_{Rл,с}}, \quad (К.18)$$

где $K_{х-с}$ – допускаемое (для доверительной вероятности P=0,95) расхождение между результатами анализа одной пробы, полученными химической и сравнительной методиками анализа.

* Для методик производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды допускается уровень доверительной вероятности 0,95.

Приложение Л
(рекомендуемое)

Требования к эксперименту по оценке показателей точности методики измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2

Л.1 Образцы для оценивания (СО, АС или производственные пробы) должны быть стабильны во время проведения эксперимента, соответствовать области применения методики и охватывать весь диапазон измерений.

СО и АС выбирают с учетом предварительной оценки точности методики измерений, а также диапазона влияющих компонентов, который оценивают в процессе разработки методики измерений. Если погрешность СО (АС) вносит существенный вклад в погрешность методики измерений, то она должна быть учтена.

Л.2 Планирование эксперимента должно отвечать условиям внутрилабораторной прецизионности (разные операторы, разное время, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.д.). При этом число результатов параллельных измерений n, полученных в условиях повторяемости для оценки среднего результата анализа, соответствует установленному в методике измерений.

Л.3 Если предварительно установлено отсутствие значимой зависимости погрешности методики от измеряемого значения показателя (крайние значения показателей отличаются не более, чем в 2-2,5 раза), то допускается использование одного образца, для которого выполняется не менее 25 серий измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности по n параллельных измерения в каждой.

Л.4 Если диапазон действия аттестуемой методики не превышает одного порядка (например, от 0,1 % до 1,0 %), достаточно два образца: для нижней и верхней границ диапазона. Для каждого из них выполняют не менее 25 серий измерений по n параллельных определения в каждой.

Л.5 В случае, когда методика распространяется на более широкий диапазон, следует выбрать 3-5 образцов, для каждого выполняется 20 серий измерений по n параллельных определений.

Л.6 Число значащих цифр, с которым регистрируют получаемые результаты, определяют по А.1.3 приложения А.

Л.7 Экспериментальные данные для оценки показателей точности методики измерений представляют в соответствии с таблицей Л.1.

При этом в ЗАО «ИСО» представляют сведения об исследуемом объекте, контролируемом показателе, диапазоне действия методики, методе измерений, используемых средствах измерений и условиях прецизионности.

Таблица Л.1 – Форма представления экспериментальных данных для оценки показателей точности методики измерений

№ образца, $m = \overline{1, M}$	Содержание определяемого компонента в образце (аттестованное значение), C_m	№ серии $k = \overline{1, K}$	Результаты единичных определений в условиях повторяемости		Расхождение между результатами единичных определений, $X_{mk1} - X_{mk2}$	Среднее арифметическое результатов единичных определений, X_{mk}
			1 X_{mk1}	2 X_{mk2}		
1		1 . . K				
2		1 . . K				

Библиография

[1]	Правила по межгосударственной стандартизации ПМГ 96—2009	Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления
[2]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29—99	Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения
[3]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности количественного химического анализа. Методы оценки
[4]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[5]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 60—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
[6]	Рекомендация МИ 2334—2002	Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
[7]	Рекомендация М 15—2010	Общие требования к проведению количественного химического анализа
[8]	Рекомендация МИ 3269—2010	Государственная система обеспечения единства измерений. Построение, изложение, оформление и содержание документов на методики (методы) измерений
[9]	Рекомендации по метрологии Р 50.2.008—2001	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Содержание и порядок проведения метрологической экспертизы
[10]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 63—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Обеспечение эффективности измерений при управлении технологическими процессами. Метрологическая экспертиза технической документации
[11]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 64—2003	Государственная система обеспечения единства измерений. Обеспечение эффективности измерений при управлении технологическими процессами. Методы и способы повышения точности измерений
[12]	Рекомендация М 20—2010	Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии

gost.e-ecolog.ru