МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10. 777 – 2012

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ИНФОРМАЦИИ О СОСТОЯНИИ И ЗАГРЯЗНЕНИИ МОРСКОЙ СРЕДЫ

Москва
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н.Ктиторова, Ю.С.Лукьянов, И.С.Матвеева

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета14.12.2012 г.,

ФГБУ «НПО «Тайфун»05.12.2012 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета17.12.2012 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.777-2012 от 27.12.2012 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ФГБУ «ГОИН», 2012

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Общие положения 4
5 Организация внутреннего контроля качества 5
6 Контроль качества отбора проб 7
7 Контроль качества воды для лабораторного анализа 8
8 Внутренний контроль качества измерений 9
9 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа 12
10 Контроль стабильности результатов анализа 19
11 Контроль стабильности градуировочной характеристики 27
12 Контроль сбора, обработки и выдачи информации о состоянии и загрязнении морской среды 28
ПРИЛОЖЕНИЕ А Форма регистрации результатов анализа холостых проб (рекомендуемое) 31
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Формы регистрации результатов оперативного контроля (рекомендуемое) 1
ПРИЛОЖЕНИЕ В Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа (рекомендуемое) 35
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Форма регистрации результатов контроля стабильности градуировочной характеристики (рекомендуемое) 1
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Способы установления градуировочной зависимости (рекомендуемое) 39

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ИНФОРМАЦИИ О СОСТОЯНИИ И ЗАГРЯЗНЕНИИ МОРСКОЙ СРЕДЫ

Дата введения – 2013–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает порядок и содержание работ по внутреннему (внутрилабораторному) контролю качества информации о состоянии и загрязнении морской среды.

1.2 Руководящий документ предназначен для лабораторий оперативно-производственных подразделений Росгидромета, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морской среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы (далее НД):

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

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 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 50779.40–96 Статистические методы. Контрольные карты. Общее руководство и введение

ГОСТ Р 50779.42–99 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 52361–2005Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

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

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечания

1 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года, а ссылочных нормативных документов Росгидромета по информационным указателям нормативных документов Росгидромета, опубликованным в текущем году.

2 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **информация о состоянии окружающей среды, ее загрязнении**:Сведения (данные), полученные в результате мониторинга окружающей среды, ее загрязнения [1].

3.2 **морская среда:** Часть окружающей среды, ограниченная компонентами Мирового океана (в том числе его водной толщей, дном и морскими недрами).

3.3 **загрязнение морской среды**: Привнесение человеком прямо или косвенно, веществ или энергии в морскую среду, включая эстуарии, которое приводит или может привести к таким пагубным последствиям, как вред живым ресурсам и жизни в море, опасность для здоровья человека [2].

3.4

внутренний контроль качества результатов анализа вещества (объекта аналитического контроля): Совокупность действий,предпринимаемых аналитической лабораторией с целью подтвержденияcоответствия характеристик качества результатов анализа вещества объекта аналитического контроля установленным требованиям.

ГОСТ Р 52361–2005, статья 2.46

3.5 **методика количественного химического анализа, методика анализа**: совокупность операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа (результатов анализа) с установленными показателями точности (неопределенностью или характеристикой погрешности).

3.6 **показатели качества результатов анализа:** Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа, полученного при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории

Примечание – При реализации конкретной методики анализа в лаборатории отдельно полученный результат анализа может быть охарактеризован статистической оценкой характеристики погрешности результатов анализа.

3.7 **результат единичного анализа (определения):** Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа.

3.8 **результат контрольного измерения**: Среднее арифметическое результатов контрольных определений.

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

3.9 **статистические оценки характеристик погрешности результатов анализа:** Значения характеристик погрешности результатов анализа, отражающие близость отдельного, экспериментально полученного результата анализа к истинному (или в его отсутствие принятому опорному) значению измеряемой характеристики. РМГ 76–2004, статья 3.6.

3.10

точность: Степень близости результата измерений к принятому опорному значению

ГОСТ Р ИСО 5725–1, статья 3.6

3.11

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

ГОСТ Р ИСО 5725–1, статья 3.12

3.12

правильность: Степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению

ГОСТ Р ИСО 5725–1, статья 3.7

3.13 **внутрилабораторная прецизионность:** 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 разбросрезультатов при применении методики в конкретной лаборатории.

3.14 **предел внутрилабораторной прецизионности:** Допускаемое для принятой вероятности абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности.

3.15 **систематическая погрешность лаборатории (при реализации конкретной методики анализа):** Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.16 **норматив контроля:** Численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям.

4 Общие положения

4.1 Для обеспечения качества информации о состоянии и загрязнении морской среды перед каждой лабораторией стоит задача создания и регулярного осуществления системы мероприятий для выявления погрешностей не соответствующих установленным требованиям НД, которые появляются в процессе лабораторных исследований, и системы целенаправленных мероприятий, сводящих их к минимуму. Одним из главных элементов, позволяющих обеспечить надлежащее качество, является внутренний контроль качества.

4.2 Целью внутреннего контроля качества является обеспечение необходимой точности результатов количественного химического анализа для выдачи достоверной информации о составе исследуемых объектов морской среды.

4.3 Внутренний контроль качества результатов измерений проводят для методик анализа с установленными показателями качества, регламентированных нормативными документами, допущенными к применению в установленном порядке.Расчет нормативов внутреннего

контроля основан на использовании показателей качества результатов анализа, которые должны соответствовать показателям качества используемых в лаборатории методик анализа.

4.4 Оценку показателей качества результатов анализа в конкретной лаборатории (лабораторной погрешности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, правильности) применительно к объектам морской среды рекомендуется проводить в соответствии с РМГ 76 (раздел В.4 Приложения В).

4.5 Допустимо (при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа применительно к номенклатуре объектов морской среды и контролируемых в них показателей) внутрилабораторные показатели качества результатов анализа устанавливать расчетным способом (исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа при условии $|\Delta_н| = |\Delta_в| = \Delta$) на основе следующих выражений

$$\Delta_л = 0{,}84\Delta, R_л = 0{,}84R, \sigma_{Rл} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}, \Delta_{сл} = 0{,}84\Delta_c, \qquad (1)$$

где Δ – показатель точности методики анализа (для P = 0,95), характеристика погрешности методики анализа;

$\Delta_н$, $\Delta_в$ – характеристика погрешности методики анализа (интервальная оценка);

$\Delta_л$ – показатель точности результатов анализа (для P = 0,95), характеристика лабораторной погрешности результатов анализа;

P – доверительная вероятность;

R – предел воспроизводимости;

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности;

σ_R – показатель воспроизводимости методики анализа;

$\sigma_{Rл}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа;

Δ_c – показатель правильности методики анализа (для P = 0,95), характеристика систематической погрешности методики анализа;

$\Delta_{сл}$ – показатель правильности результатов анализа (для P = 0,95), характеристика систематической погрешности лаборатории.

5 Организация внутреннегоконтроля качества

5.1 Достоверность информации о составе проб объектов морской среды зависит от соблюдения нормативных требований ко всем этапам работ, предшествующих анализу в лаборатории и регламентированных в соответствующих нормативных документах. Лаборатория должна периодически проводить внутренние проверки своей деятельности в

соответствии с предварительно установленными графиком и процедурами, для подтверждения соответствия требованиям системы менеджмента качестваГОСТ Р ИСО/МЭК 17025,[3].

Организация внутреннего контроля качества получаемой информации связана со стандартизацией всех этапов лабораторных исследований и анализом их результатов.

5.2 Внутренний контроль качества проводится начетырех основных этапах:

- предварительный этап;
- преаналитический этап;
- аналитический этап;
- постаналитический этап.

На предварительномэтапе проводятвыбор приоритетных показателей состава объектов морской среды, подлежащих определению, приобретение необходимого оборудования, реактивов и материалов, внедрение методик определения выбранных показателей (процедура внедрения включает в себя: обеспечение и контроль необходимых условий для проведения анализа, проверку соответствия операций и приемов, осуществляемых при реализации методики в лаборатории, требованиям нормативного документа; экспериментальную проверку метрологических характеристик результатов анализа, получаемых в лаборатории, их соответствие требованиям методики анализа).На этом этапе контролируютсясроки поверки (калибровки) средств измерения (далее СИ), условия хранения и сроки годности стандартных образцов (далее СО), условия и сроки хранения реактивов, материалов, растворов.

Преаналитический этап – подготовка пробоотборного оборудования, отбор представительной пробы, хранение и доставка проб в лабораторию для исследования. На этом этапе выполняется контроль качества воды для лабораторного анализа, контроль пробоотбора, условийтранспортировки и хранения пробы (раздел 6, 7).

Аналитический этап – проведение аналитических исследований сиспользованием аттестованных методик измерений показателей состава проб, внедренных в лаборатории, соблюдение условий анализа, регламентированных методикой измерений.На этом этапе выполняется контроль качества результатов измерений, соответствие экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости, стабильность градуировочной характеристики (раздел 8, 9, 10, 11).

Постаналитический этап – ретроспективная оценка выдаваемых результатов, анализ данных внутрилабораторного контроля качества результатов измерений.На этом этапе выполняется контроль сбора, обработки и выдачи информации о состоянии и загрязнении морской среды (раздел 12).

5.3 Основным документом,регламентирующим внутренний контроль качества, являетсяРуководство по качеству лаборатории, в котором

содержатся основы организации работ в лаборатории на всех этапах. Руководство по качеству лаборатории должно быть разработано в соответствии с требованиями законов РФ, документов Государственной системы обеспечения единства измерений, ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025,[2].

6 Контроль качества отбора проб

6.1 Основными факторами, определяющими некачественный отбор проб, являются:

- неправильная подготовка оборудования и емкостей для отбора, фильтрования и хранения проб;
- неправильная консервация пробы;
- нарушение правил хранения и транспортирования нестабильных проб.

6.2 Контроль качества отбора проб морских вод заключается в проведении анализа полевых холостыхпроб.Полевая холостая проба суммарно контролирует качество отбора проб, влияние среды, возможность перекрестного загрязнения проб на месте отбора, в процессе транспортировки и хранения.

Для приготовления полевой холостой пробы обычно используют дистиллированную или бидистиллированную воду, если она используется при анализе (например, при анализе на тяжелые металлы). В лаборатории пробоотборник промывают 2-3 раза дистиллированной водой, затем снова наполняют пробоотборник дистиллированной водой и заполняют емкость для отбора пробы. Холостую полевую пробу доставляют на место отбора и открывают емкость. Если требуется по методике анализа фильтрование или консервация пробы на месте отбора, то полевую холостую пробу фильтруют, затем добавляют консервирующие вещества, далее хранят, обрабатывают и анализируют также как и пробу воды, отобранную для анализа.

В качестве лабораторной холостой пробы для контроля качества пробоотбора используют дистиллированную (бидистиллированную) воду из партии, использованной для приготовления полевой холостой пробы.

6.3 Контроль качества отбора проб морских донных отложений заключается в проведении анализа полевых холостых проб. В качестве полевой холостой пробы для анализа органических соединений в донных отложениях можно использовать специально приготовленную в лаборатории пробу донных отложений.

Примечание – Приготовление холостой пробы донных отложений заключается в удалении из пробы органических соединений.Для этого 500 г твердой пробы прокаливают на металлическом поддоне в муфельном шкафу 10 - 15 часов при температуре 400 °С.

Образцом для контроля качества отбора проб донных отложений может служить дубликат пробы.

Дубликат пробы также позволяет оценить представительность отобранной пробы и сопоставимость результатов анализа с учетом стадий предварительной обработки, гомогенизации, пробоподготовки и анализа.

6.4 Полевую холостую пробу считают загрязненной, если концентрация определяемого компонента относительно холостой лабораторной пробы превышает величину предела определения компонента по применяемой методике измерений.

Примечание – Если в методике измерений не указан предел определения компонента, то сравнение проводят с пределом воспроизводимости используемой методики измерения на нижней границе диапазона определения.

6.5 Контроль качества пробоотбора проводят для каждой серии отбора проб и в первую очередь для загрязняющих компонентов (тяжелые металлы, нефтепродукты и т.п.).

6.6 Результаты контроля заносят в журнал по форме приложения А.

7 Контроль качества воды для лабораторного анализа

7.1 Качество воды для лабораторного анализа, получаемой в перегонных аппаратах (дистиллированной воды), должно соответствовать требованиям и нормам, указанным в ГОСТ 6709. Если в лаборатории дистиллированная вода проходит дополнительную очистку,например методами двукратной перегонки, обратного осмоса, ультрафильтрации, деионизации с последующим фильтрованием через мембранный фильтр и др., её качество должно соответствовать ГОСТ 52501.

7.2 Загрязнение воды во время хранения в основном возникает из-за растворения компонентов стекла или пластмассы, из которых изготовлены сосуды, а также из-за поглощения атмосферного диоксида углерода или других загрязняющих веществ, присутствующих в атмосфере лаборатории.

По этой причине длительное хранение дистиллированной воды не рекомендуется, желательно готовить такое количество воды, которое необходимо для немедленного использования. Кратковременное хранениедопустимо в герметически закрытых стеклянных, полиэтиленовых или фторопластовых бутылях, в зависимости от дальнейшего использования.

Рекомендуется использовать исключительно один и тот же сосуд для хранения воды определенной степени чистоты.

7.3 В каждой партии проводится определение удельной электрической проводимости иводородного показателя pH. Полный анализ дистиллированной воды на соответствие ГОСТ 6709 или ГОСТ 52501проводится в зависимости от назначения воды (вида выполняемого анализа) и регламентируется в каждой лаборатории в Руководстве по качеству.Рекомендуется проводитьполный анализ не реже одного раза в

квартал,а также после проведения ремонтных работ и при запуске нового оборудования для получения воды.

7.4 Результаты регистрируются в Журнале контроля качества дистиллированной воды, в котором фиксируют дату приготовления дистиллированной воды и результаты анализа по выбранным нормируемым компонентам. Форма журнала устанавливается в Руководстве по качеству лаборатории.

8 Внутренний контроль качества измерений

8.1 Элементами системы внутреннего контроля являются:

– **оперативный контроль** процедуры анализа;

– **контроль стабильности** результатов анализа.

8.2 **Оперативный контроль** процедуры анализа проводит исполнитель анализа с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

– при внедрении методики;

– при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (смена партии реактивов, использование средств измерений после ремонта и т.д.);

– с каждой серией рабочих проб.

Примечание – Рекомендуемая максимальная серия 20 проб. При малой серии проб (от 4 до 6) допустимо проводить одно контрольное измерение на 2 серии проб, но не реже 1 раза в месяц.

8.2.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят на основе оценки лабораторной погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры. Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа приведены в разделе 9.

8.2.2 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа (раздел 10).

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

Контроль стабильности результатов анализа может предусматривать следующие формы:

– контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт;

– периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа.

Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт является визуальным средством обнаружения динамики изменений показателей качества результатов анализа, последующего установления причин этого изменения и оперативного управления качеством анализа.

Данный вид контроля целесообразно применять в лабораториях, выполняющих анализ большого количества проб.

Основные процедуры при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт и оценки на основе получаемой информации показателей качества результатов анализа приведены в разделе 10.1.

Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа является средством проверки качества результатов анализа на основе фиксированного, как правило, небольшого числа контрольных измерений. Этот вид контроля дает статистическую оценку характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности.

Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа применяют при многообразии определяемых компонентов в лаборатории, эпизодичности контроля объектов, отсутствии стабильных во времени и по составу проб и т.п.

Контролируемый период может быть определен установленными периодами отчетности, графиками плановых проверок деятельности лаборатории контролирующими органами, периодом времени, необходимым для анализа партии рабочих проб, подлежащей оценке (приемке или выбраковке) по результатам контроля, и т.п. (но не реже 1 раза в 6 мес).

Процедуры контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа приведены в разделе 10.2.

8.4 Все виды внутреннего контроля проводят на основе информации, получаемой в процессе контрольных измерений, выполненных с использованием средств контроля.

Роль средств контроля могут выполнять:

– образцы для контроля (ОК) – стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси (АС) по РМГ 60;

– рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

– рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении;

– рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении с известной добавкой определяемого компонента;

– рабочие пробы стабильного состава(стабильные, как минимум, на время получения результатов контрольных измерений для формирования контрольной процедуры).

Примечание – При проведении оперативного контроля процедуры анализа используют средства контроля с известными исполнителю метрологическими характеристиками. При проведении контроля стабильности результатов анализа, средства контроля выдают исполнителям в шифрованном виде. Средства контроля при этом шифруют как обычные рабочие пробы.

8.5 Требования к проведению контрольных определений аналогичны требованиям к проведению анализа рабочих проб, установленных в НД, регламентирующих методики анализа.

8.6 Выбор алгоритма проведения отдельно взятой контрольной процедуры определяют:

– контролируемой характеристикой качества результатов анализа – погрешность, повторяемость или внутрилабораторная прецизионность;

– наличием средств контроля;

– спецификой метода анализа.

8.7 В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают:

– при контроле погрешности результатов анализа – выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля;

– при контроле повторяемости – выполнение n параллельных определений одной пробы;

– при контроле внутрилабораторной прецизионности – выполнение основного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности.

8.8 Выводы о качестве результатов анализа, выполняемых в лаборатории, делают на основе выводов о качестве результатов контрольных измерений. Достоверность выводов о качестве результатов анализа зависит от реализуемой формы контроля стабильности результатов анализа, используемого числа контрольных процедур, частоты их проведения.

8.9 Организация и проведение работ по внутреннему контролю результатов анализа подлежат планированию и включению в перечень плановых работ лаборатории.В лаборатории должно быть назначено лицо, ответственное за организацию и проведение внутреннего контроля качества результатов анализа.

Внутренний контроль результатов анализа проводят в соответствии с программой, которая должна отражать:

– используемые в лаборатории виды контроля качества результатов анализа применительно к контролируемым объектам и определяемым компонентам, диапазонам анализа рабочих проб, с учетом применяемых методик анализа;

– принятые алгоритмы проведения контрольных процедур в соответствии с 9.1.2;

– используемые средства контроля;

– периодичность выполнения контрольных процедур (оперативный контроль в соответствии с 8.2, контроль стабильности результатов анализа в соответствии с 8.3).

8.10 Процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа являются составной частью системы качества лаборатории, документально оформляемой в виде Руководства по качеству лаборатории.

8.11 Если нормативный документ на методику анализа устанавливает несколько возможных процедур для получения результата анализа (например, получение результата анализа с учетом процедуры экстракции пробы либо без ее проведения), то контроль стабильности результатов анализа проводят для каждой используемой в лаборатории процедуры.

8.12 Внедрение в лаборатории внутреннего контроля, обеспечивающего стабильность результатов анализа, позволяет в протоколах анализа, выдаваемых лабораторией, использовать форму представления результатов анализа

$$X \pm \Delta_л, \qquad (2)$$

где X– результат анализа;

$\pm\Delta_л$– лабораторная характеристика погрешности результатов анализа.

9 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

9.1 Общие положения

9.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе оценки погрешности результатов контрольной процедуры и сравнения полученной оценки погрешности с установленным нормативом контроля. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает средства контроля.

Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

– выбор контрольной процедуры (при отсутствии регламентации алгоритма оперативного контроля процедуры анализа в НД на методику анализа);

– реализацию контрольной процедуры;

– расчет результата контрольной процедуры;

– расчет (установление) норматива контроля;

– реализацию решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля, принятие решений по результатам контроля).

9.1.2 Контрольные процедуры могут быть реализованы следующими методами: с применением ОК, методом добавок, методом разбавления пробы, методом добавок совместно с разбавлением пробы, применением контрольной методики анализа.

A с применением образцов для контроля (ОК)

B методом добавок и методом разбавления пробы

Метод добавок и метод разбавления пробы применяют, если установлена незначимость постоянной части систематической погрешности лаборатории (например, по результатам оценки показателя точности результатов анализа при реализации методики в лаборатории).

C методом добавок совместно с разбавлением пробы

Метод добавок совместно с методом разбавления пробы используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками и разбавленных проб, адекватных анализируемым пробам, и при отсутствии возможности по условиям методики анализа или экономической нецелесообразности применения других способов контроля погрешности.

D применением контрольной методики анализа

Метод с применением контрольной методики анализа используют при наличии в лаборатории другой хорошо апробированной методики, как правило, обладающей более высокой точностью по отношению к контролируемой методике. При этом подлежит учету экономическая целесообразность применения данного способа по сравнению с другими способами контроля (в данном РД этот метод не рассматривается). Контроль проводится в соответствии с 5.9 РМГ 76.

9.1.3 Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе, рабочей пробе с добавкой, разбавленной рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе с добавкой, то значения коэффициента разбавления и величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 1.

Таблица 1 – Рекомендуемые значения коэффициента разбавления и величины добавки в зависимости от характеристики погрешности результатов анализа

Характеристика относительной погрешности результатов анализа $\delta_л$, %	10	20	30	40	50
Коэффициент разбавления, не менее	1,22	1,5	1,86	2,33	3
Величина добавки, % от содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки), не менее	22	50	86	133	200

Примечание – При значении $\delta_л$> 50% – метод контроля не рекомендуется к использованию.

9.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением ОК

9.2.1 Оперативный контроль погрешности с применением ОК применяется при наличии либо возможности создания в лаборатории адекватного анализируемым пробам ОК, то есть возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность. Погрешность аттестованного значения ОК должна быть не более одной трети характеристики погрешности результатов анализа.

9.2.2 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения образца для контроля $\overline{X}$ и сравнивают его с аттестованным значением C.

За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 9.6.4

Примечание – Если методикой анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, то для целей эксперимента в условиях повторяемости получают два результата единичного анализа (n=2).

9.2.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X} - C \qquad (3)$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л \qquad (4)$$

где $\Delta_л$ – лабораторная характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Допустимо в качестве норматива контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta \qquad (5)$$

где Δ – характеристика погрешности методики анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

9.2.4 Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K \qquad (6)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

9.2.5 При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

9.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода добавок

9.3.1 При применении метода добавок погрешности, обусловленные операциями введения добавок, а также погрешности средств измерений, применяемых для введения добавок, не вносят статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента.

Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (ниже нижней границы диапазона методики анализа), то введение в рабочую пробу добавки $C_д$, соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве ОК с аттестованным значением $C_д$.

9.3.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений содержания определяемого компонента в рабочей пробе – $\overline{X}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой – $\overline{X}_д$.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию

$$C_д > \Delta_{л\overline{X}} + \Delta_{л\overline{X}д} \qquad (7)$$

где $\Delta_{л\overline{X}}$, $\Delta_{л\overline{X}д}$ – лабораторная характеристика погрешности методики анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и расчетному значению содержания компонента в рабочей пробе с добавкой, соответственно.

9.3.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X}_д - \overline{X} - C_д \qquad (8)$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л\overline{X}}^{\,2} + \Delta_{л\overline{X}д}^{\,2}} \qquad (9)$$

где $\Delta_{л\overline{X}}$, $\Delta_{л\overline{X}d}$ – характеристика погрешности результатов, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой соответственно.

Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле (1)

9.3.4 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 9.2.4.

9.4 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода разбавления пробы

9.4.1 При применении метода разбавления, погрешности, обусловленные операциями разбавления, а также погрешности средств измерений, применяемых для разбавления, не должны вносить статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента.

9.4.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений содержания определяемого компонента в рабочей пробе – $\overline{X}$ и в рабочей пробе, разбавленной в η раз – $\overline{X}_n$.

9.4.3 Значение коэффициента разбавления η должно удовлетворять условиям

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{л\bar{X}} + \Delta_{л\bar{X}n}) \qquad (10)$$

где $\Delta_{л\bar{X}}$, $\Delta_{л\bar{X}n}$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и расчетному значению содержания компонента в разбавленной рабочей пробе, соответственно.

9.4.4 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \eta\,\overline{X}_n - \overline{X} \qquad (11)$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \Delta^2_{л\bar{X}n} + \Delta^2_{л\bar{X}}} \qquad (12)$$

где $\Delta_{л\bar{X}n}$, $\Delta_{л\bar{X}}$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе и рабочей пробе, соответственно;

η – коэффициент разбавления.

Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле (1).

9.4.5 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 9.2.4.

9.5 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

9.5.1 При применении метода добавок совместно с методом разбавления пробы погрешности, обусловленные операциями разбавления и введения добавок, а также погрешности СИ, используемых для разбавления и введения добавок, не являются статистически значимой частью погрешности результатов измерений содержания компонента.

9.5.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений содержания компонента в трех контрольных образцах: в рабочей пробе – $\bar{\bar{X}}$, в рабочей пробе, разбавленной η раз – $\bar{\bar{X}}_n$, в рабочей пробе, разбавленной η раз с введенной добавкой C_d определяемого компонента – $\bar{\bar{X}}_{nd}$.

Значение величины добавки C_d и коэффициента разбавления η должны удовлетворять условиям

$$\bar{\bar{X}} - \frac{\bar{\bar{X}}}{\eta} > (\Delta_{л\bar{X}} + \Delta_{л\bar{X}n}), \qquad (13)$$

$$C_d > \Delta_{л\bar{X}n} + \Delta_{л\bar{X}d}. \qquad (14)$$

где $\Delta_{л\bar{X}}$, $\Delta_{л\bar{X}n}$, $\Delta_{л\bar{X}d}$ – характеристика погрешности результатов анализа соответствующая содержанию компонента: в рабочей пробе, в разбавленной пробе (расчетное значение), в разбавленной пробе с добавкой (расчетное значение).

Значения коэффициента разбавления и величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 1. Если характеристики погрешности в диапазоне измеряемых концентраций не постоянны,

коэффициент разбавления устанавливают с учетом погрешности определяемого компонента в неразбавленной рабочей пробе.

9.5.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X}_{нd} + (\eta - 1)\overline{X}_{н} - \overline{X} - C_d \qquad (15)$$

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л\,\overline{X}nd} + (\eta - 1)^2 \Delta^2_{л\,\overline{X}n} + \Delta^2_{л\,\overline{X}}} \qquad (16)$$

где $\Delta_{л\,\overline{X}}$, $\Delta_{л\,\overline{X}n}$, $\Delta_{л\,\overline{X}d}$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе, разбавленной рабочей пробе, разбавленной рабочей пробе с добавкой.

Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле (1).

9.5.4 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 9.2.4.

9.6 Алгоритм контроля повторяемости

9.6.1 Контроль повторяемости результатов контрольных определений проводят, если в НД на методику анализа предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа.

9.6.2 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов параллельных измерений, получаемых в соответствии с методикой анализа.

9.6.3 Процедура контроля предусматривает сравнение абсолютного расхождения $r_к$ между наибольшим X_{max} и наименьшим X_{min} результатами контрольных определений, выполненных для получения результата контрольного измерения, пределом повторяемости r_n.

9.6.4 За результат контрольного измерения принимают среднее из результатов n контрольных определений, если выполняется условие

$$r_к = X_{max} - X_{min} \le r_n \qquad (17)$$

Предел повторяемости, при отсутствии его регламентации в методике анализа может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r \qquad (18)$$

где $Q(P,n)$ – коэффициент, зависящий от числа контрольных определений n и доверительной вероятности P. Значение коэффициента для доверительной вероятности P=0,95 приведены в таблице 2;

σ_r – СКО повторяемости (показатель повторяемости методики анализа), заданное в НД на методику анализа.

Таблица 2 – Значение коэффициента $Q(P,n)$ для доверительной вероятности P=0,95

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q(P,n)$	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47

9.6.5 При несоблюдении условия (15), процедуру контроля повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

9.7 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в приложении В.

10 Контроль стабильности результатов анализа

10.1 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

10.1.1 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт представляет собой графический способ контроля показателей качества анализа и обеспечивает большую наглядность полученных результатов.

Примечание – Общие указания по построению контрольных карт даны в ГОСТ Р 50779.40, ГОСТ Р 50799.42 и РМГ 76.

10.1.2 Для обеспечения стабильности результатов анализа и принятия оперативных мер по управлению процессом анализа одновременно строят контрольные карты для контроля показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности результатов анализа.

10.1.3 Для организации контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт определяют:

– необходимое число контрольных процедур для достоверной оценки каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа (неопределенность оценок характеристик этих показателей не должна превышать 0,33);

– временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур (далее – временной диапазон), устанавливаемый с учетом длительности процедуры выполнения анализа, стоимости анализа, взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб,

анализируемых за определенный период времени. При установлении временного диапазона могут быть использованы рекомендации таблицы 4 РМГ 76.

10.1.4 Для контроля стабильности показателей качества результатов анализа могут быть использованы контрольные карты Шухарта и контрольные карты кумулятивных сумм. Для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рекомендуется применение контрольных карт Шухарта, для контроля погрешности (систематической погрешности лаборатории) – контрольных карт Шухарта или контрольных карт кумулятивных сумм.

10.1.5 Применение контрольных карт Шухарта основано на сопоставлении результатов контрольных процедур с установленными нормативами контроля: пределами действия (устанавливаемыми для доверительной вероятности $P=0,997$) и пределами предупреждения (установленными для доверительной вероятности $P=0,95$).

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

10.1.7 При контроле стабильности с использованием контрольных карт в течение временного диапазона в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур осуществляют контрольные измерения.Контрольные измерения, необходимые для реализации контрольных процедур, проводят (по возможности) равномерно в течение временного диапазона.

10.1.8 Если в НД на методику анализа предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт за результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов n контрольных определений (без проведения процедуры проверки их расхождения на соответствие пределу повторяемости –r).

10.2 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа

10.2.1 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа предусматривает проверку соответствия статистических оценок характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности, значениям, установленным при реализации конкретной методики в лаборатории.Статистический контроль проводят на основе оценки качества ограниченного числа результатов контрольных измерений.

10.2.2 Длительность контролируемого периода устанавливают в зависимости от общего числа измерений концентрации компонента в

месяц. При числе измерений менее 30 в месяц, длительность контролируемого периода 1 год; при числе измерений менее 100 в месяц, длительность контролируемого периода 6 месяцев, при числе измерений более 100 – 3 месяца. Число контрольных измерений должно быть от 6 (контролируемый период 1 год) до 18 (контролируемый период 3 месяца).

10.2.3 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа проводят на основе специально планируемого эксперимента или по результатам оперативного контроля.

В зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля специально планируемый эксперимент может быть организован с применением ОК или методом добавок

10.3 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

10.3.1 Выбирают ОК, соответствующий требованиям 9.2.1.

10.3.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода *L* результатов контрольных измерений ОК ($L \geq 5$).

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}$, их среднеквадратическое отклонение S_x и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\theta'_л$ (отклонение среднего значения от аттестованного значения *C* образца для контроля) по формулам

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X_l}}{L}, \qquad (19)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X_l} - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}}, \qquad (20)$$

$$\theta'_л = \overline{\overline{X}} - C. \qquad (21)$$

где $\overline{X_l}$ – *l*-ый результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в ОК, $l = 1, ..., L$.

10.3.3 Рассчитывают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$ для доверительной вероятности $P=0,95$ по формуле

$$K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_{Rл} \qquad (22)$$

где $\mu(f)$ –коэффициент, учитывающий ограниченность выборки при f=*L*–1 (таблица3);

$\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в ОК.

Примечание – Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа полученные расчетным путем по формулам (1)

Таблица 3 – Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки для доверительной вероятности *P=0,95*

f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$
5	1,49	12	1,32
6	1,45	13	1,31
7	1,42	14	1,30
8	1,39	15	1,29
9	1,37	16	1,28
10	1,35	17	1,27
11	1,34	18	1,27

10.3.4 Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности *P=0,95* по формуле

$$K_П = \sqrt{\frac{(t_{табл.}(f)\cdot S_x)^2}{L} + \cdot\Delta_{сл}^{\ 2}} \qquad (23)$$

где $t_{табл}(f)$ – квантиль распределения Стьюдента (таблица4);

$\Delta_{сл}$ – характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в ОК.

10.3.5 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняется условия

$$S_x \le K_{ВП}и \left| \theta'_л \right| \le K_П \qquad (24)$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

Таблица 4 – Квантиль распределения Стьюдента для доверительной вероятности *P=0,95*,число степеней свободы *f = L–1*

f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$
1	12,71	10	2,23
2	4,30	11	2,20
3	3,18	12	2,18
4	2,78	13	2,16
5	2,57	14	2,15
6	2,45	15	2,14
7	2,37	16	2,12
8	2,31	17	2,11
9	2,26	18	2,10

10.3.6 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с использованием ОК приведена в приложении Г.

10.4 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы

10.4.1 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы проводят по результатам специального эксперимента. Для этого в течение контролируемого периода отбирают природную морскую воду в количестве достаточном для выполнения необходимого числа контрольных измерений по 10.2.2.Специальный эксперимент проводят при выполнении условий по 9.3.1. Величина добавки должна соответствовать требованиям 9.3.2.

10.4.2 По результатам специального эксперимента получают *L* результатов контрольных измерений пробы и пробы с добавкой определяемого компонента (*L*≥*5*).Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}$ и $\overline{\overline{X'}}$, содержания компонента в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, СКО результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе S_x, в пробе с добавкой S_{xd}и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\theta'_л$(значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и величиной добавки C_d) по формулам

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X_l}}{L}, \qquad (25)$$

$$\overline{\overline{X'}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X'_l}}{L}, \qquad (26)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X_l} - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}}, \qquad (27)$$

$$S_{xd} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X'_l} - \overline{\overline{X'}})^2}{L-1}}, \qquad (28)$$

$$\theta'_л = \overline{\overline{X'}} - \overline{\overline{X}} - C_d \qquad (29)$$

где $\overline{X_l}$ –*l*-ый результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе, *l* = 1 ,..., *L*;

$\overline{X'_l}$ –*l*-ый результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе, *l* = 1 ,..., *L*.

10.4.3 Рассчитывают нормативы контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{вп}$ и $K_{ВПd}$ для доверительной вероятности *P=0,95* по формулам

$$K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_{Rл}, \qquad (30)$$

$$K_{ВПd} = \mu(f) \cdot \sigma_{Rл\,cl} \qquad (31)$$

где $\sigma_{Rл}$ –СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе;

$\sigma_{Rл\,cl}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой;

$\mu(f)$ –коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (таблица3);

f –число степеней свободы равное *L*–1.

10.4.4 Рассчитывают норматив контроля правильности $K_{П}$ для доверительной вероятности *P=0,95* по формуле

$$K_{П} = \sqrt{\frac{(t_{табл}(f) \cdot S_x)^2}{L} + (\Delta_{сл})^2 + \frac{(t_{табл}(f) \cdot S_{xd})^2}{L} + (\Delta_{слd})^2} \qquad (32)$$

где $t_{табл}(f)$ - квантиль распределения Стьюдента (таблица4);

$\Delta_{сл}$, $\Delta_{слd}$ – характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и в рабочей пробе с добавкой, соответственно.

10.4.5 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$S_x \le K_{ВП}, \quad S_{xd} \le K_{ВПd} \quad \text{и} \quad \left| \theta'_л \right| \le K_П \qquad (33)$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

10.4.6 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием одной пробы) приведена в приложении Г.

10.5 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб

10.5.1 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб проводится по результатам специального эксперимента, а также с использованием данных оперативного контроля.Данные оперативного контроля можно использовать для контроля стабильности результатов анализа, если содержание определяемых компонентов в рабочих пробах различается не более чем в 3 раза, а величина добавки одинаковая.

Этот вид контроля проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода, при этом должны выполняться условияпо9.3.1. Рабочие пробы должны быть стабильны во время проведения контрольных измерений.

10.5.2 При проведении эксперимента используют:

– рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа;

– одну и ту же величину добавки, отвечающую требованиям 9.3.2 для каждой пробы.

10.5.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой рабочей пробы $i (l = 1...L)$три результата контрольных измерений содержания определяемого компонента (два результата контрольных измерений основной рабочей пробы – $\overline{X_{l1}}$, повторнойрабочей пробы – $\overline{X_{l2}}$ и результат контрольного измерения рабочей пробы с внесенной добавкой C_d – $\overline{X'_l}$).

10.5.4 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной

прецизионности R_{kl} и результат контрольной процедуры для контроля погрешности K_{kl} по формулам

$$R_{kl} = \left| \overline{X}_{l1} - \overline{X}_{l2} \right| \qquad (34)$$

$$K_{kl} = \overline{X'}_l - \overline{X}_{l1} - C_d \ . \qquad (35)$$

10.5.5 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности S_{xR}, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$, статистические оценки математического ожидания систематической погрешности лаборатории $\theta'_л$, СКО систематической погрешности лаборатории S_c, норматив контроля систематической погрешности результатов анализа лаборатории K_{sc}, норматив контроля правильности $K_П$ по формулам

$$S_{xR} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} R_{kl}^2}{2L}} , \qquad (36)$$

$$K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_{Rл} , \qquad (37)$$

$$\theta'_л = \sum_{l=1}^{L} \frac{K_{kl}}{L} , \qquad (38)$$

$$S_c = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{(K_{kl} - \theta'_л)^2}{L(L-1)}} , \qquad (39)$$

$$K_{sc} = \mu(f) \frac{\Delta_{сл}}{2} , \qquad (40)$$

$$K_П = \sqrt{(t_{табл}(f) \cdot S_c)^2 + \Delta_{сл}^2} \ . \qquad (41)$$

где $\mu(f)$–коэффициент, учитывающий ограниченность выборки для числа степеней свободы f=*L*при расчете $K_{ВП}$ и f=*L–1*при расчете K_{sc} (таблица3);

$\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности анализа, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах;

$(t_{табл}(f)$ – квантиль распределения Стьюдента (таблица 4);

$\Delta_{сл}$ – характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в анализируемых пробах.

10.5.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняются следующие условия:

$$S_{xR} \le K_{ВП},\ S_c \le K_{sc} \text{ и } \theta'_д \le K_п \qquad (42)$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

10.5.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб приведена в приложении Г.

11 Контроль стабильности градуировочной характеристики

11.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики заключается в определении параметров градуировочной характеристики через установленные промежутки времени, сопоставлении их с первоначальными параметрами и установлении на этой основе возможности продолжения текущих измерений или необходимости коррекции градуировочной характеристики.

11.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят для всех методик измерений, в которых предусмотрено установление градуировочной характеристики.

11.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводит инженер-химик или по его поручению квалифицированный специалист.Периодичность контроля устанавливается управляющим по качеству лаборатории.

11.4 Средствами контроля являются предусмотренные методиками измерений образцы для градуировки (стандартные образцы по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси по РМГ 60).

11.5 При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерение стольких образцов для градуировки, чтобы содержание измеряемого компонента в них охватывали весь диапазон методики измерений.

11.6 Градуировочную характеристику считают стабильной если для норматива контроля $K_к$ для каждого образца для градуировки выполняется следующее условие

$$K_к = \left| \overline{X} - C \right| \le \sigma_R \qquad (43)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения;

σ_R - значение показателя воспроизводимости методики анализа, соответствующее содержанию *С* измеряемого компонента в образце для градуировки.

11.7 Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата измерения, содержащегогрубую погрешность.

11.8 Градуировочная характеристика признается нестабильной, если условие (43) не выполняется для всех или нескольких образцов для градуировки. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой измерений.

11.9 При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую градуировочную характеристику.

11.10 Результаты контроля стабильности градуировочной характеристики фиксируют по форме, приведенной в приложении Г.

11.11 Способы построения градуировочной характеристики приведены в приложении Д.

12 Контроль сбора, обработки и выдачи информации о состоянии и загрязнении морской среды

12.1 Общие положения

На стадиях сбора, обработки и выдачи информации о состоянии и загрязнении морской среды возможно появление погрешностей. Можно выделить три основные группы вероятных составляющих погрешности:

- погрешности при расчете конечных результатов измерений;
- погрешности при записи на бумажные носители;
- погрешности при записи на внешние магнитные носители и в компьютерную базу данных.

12.2 Контроль расчетов результатов измерений

При расчете конечных результатов измерений показателейвозникновение погрешностей связано с:

- использованием в одном вычислении различных единиц объема или концентрации;

- изменением в ходе анализа объема пробы (разбавление или концентрирование);
- применением различных сокращений при обозначении растворов и использованием этих сокращений в расчетных формулах;
- пересчетом содержания определяемого компонента, выраженного в одной химической форме в другую и т.д.

Поэтому необходим визуальный и логический контроль получаемых результатов.

Визуальный контроль заключается в проверке правильности процедуры выполнения измерений, правильности записи расчетных формул и сокращений, арифметических расчетов и т.п.

Постоянный визуальный контроль должен проводить химик-аналитик, осуществляющий анализ. Выборочный визуальный контроль может проводить ведущий специалист либо заведующий лабораторией.

12.3 Контроль представления информации о состоянии морской среды при записи, передаче и архивации данных

12.3.1 При записи результатов измерений на бумажные носители (рабочие журналы,журналы внутреннего контроля, отчетные таблицы и т.п.) могут возникать ошибки, связанные с ручными операциями. Чаще всего ошибки появляются при преобразовании (изменении размерности) значений данных и при кодировании наименований показателей, поэтому необходим визуальный контроль записи информации на бумажные носители.

12.3.2 Для уменьшения ошибок на этапе сбора информации форма и структура отчетных материалов должна удовлетворять следующим требованиям:

- достаточно наглядно отражать содержание информации, исключать громоздкость и запутанность в документах;
- обладать некоторой долей информативной избыточности, облегчающей визуальную проверку;
- совпадать с выходными формами документов (для записи на носители или в компьютерную программу).

12.3.3 На этапе ввода информации о состоянии морской среды в компьютер появление ошибок может быть связано с работой оператора, нечетким выполнением требований по подготовке данных измерений на бумажных носителях.

12.3.4 Контроль ошибок при вводе информации в компьютер осуществляется одновременно с вводом, при этом данные сразу преобразуются в структуру хранения, соответствующую требованиям информационной системы (при наличии программы обработки данных).

Ошибки, контролируемые на этом этапе, могут быть двух видов:

а) синтаксические – синтаксический контроль должен обеспечить безошибочность отображения бумажных носителей. Синтаксический

контроль осуществляется на компьютере соответствующими программными средствами и,как правило, обеспечивает практически полное исключение синтаксических ошибок.

б) семантические, нарушающие непротиворечивость данных измерений известным свойствам и процессам в водных объектах – контроль семантических (содержательных) ошибок осуществляется при визуальном контроле специалистами-химиками и при решении прикладных расчетных задач на основе гидрохимической информации.

12.3.5 Критерии контроля при выдаче информации можно разделить на две группы: косвенный контроль и статистический контроль.

12.3.6 При косвенном контроле, проверяют информацию об одной пробе. В основе контроля используются проверки логических соотношений (условий) между отдельными ингредиентами одной пробы: например, общее значение не больше суммы составляющих ингредиентов.

12.3.7 Статистический контроль состоит из проверки представляемых результатов анализов:

- по предельным значениям;
- с помощью доверительных интервалов.

Проверка по предельным значениям осуществляется для тех ингредиентов, для которых установлены соответствующие пределы. Предельные значения могут определяться принципиальной невозможностью принятия больших или меньших значений, например, концентрация вещества не может быть отрицательной. Пределы могут быть установлены для конкретных показателей в данной пространственной области, исходя из местных закономерностей поведения физико-химических характеристик или веществ. Выход вводимых значений показателей за соответствующие пределы идентифицирует ошибку.

Для проверки по доверительным интервалам представляемых результатов анализа за достаточно продолжительный период времени определяются доверительные интервалы для каждого показателя по результатам анализов. Выход значений концентраций за доверительные интервалы означает их сомнительность или свидетельствует о превышении среднестатистического уровня загрязнения. В этом случае возможно необходимо провести дополнительные исследования.

Примечание – Желательно применение доверительных интервалов, варьируемых по времени в течение года – подстраиваемых под изменяющиеся характеристики процессов в морских водах с учетом сезонных изменений концентраций показателей в водах.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Форма регистрации результатов анализа холостых проб (рекомендуемое)

Определяемый компонент	Условное обозначение НД на методику	Единица измерения	Предел обнаружения определяемого компонента	Дата контроля	Цель контроля*	Концентрация определяемого компонента	Заключение о качестве холостой пробы	Примечание**

*Указывают, какая холостая проба была проанализирована (лабораторнаяхолостая проба, полевая холостая проба);
**Указывают причины неудовлетворительного качества и меры, принятые для их устранения

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Формы регистрации результатов оперативного контроля (рекомендуемое)

Таблица Б.1 – Форма регистрации результатов контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результаты параллельных определений			$r_n = X_{max} - X_{min}$	Предел повторяемости, r_n	Заключение по результатам контроля повторяемости	Результаты контрольных измерений, $\overline{X}$	Примечание
					X_1	…	X_n					

Таблица Б.2 – Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализас применением ОК

Идентификационный № пробы для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Аттестованное значение ОК, C	Результат анализа, $\overline{X}$	Результат контрольной процедуры $K_к = \overline{X} - C$	Норматив контроля, K	Заключение

Таблица Б.3 – Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализас использованием метода разбавления в сочетании с методом добавок

Идентификационный № пробы, для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы, $\overline{X}$	Коэффициент разбавления, η	Результат анализа разбавленной пробы, $\overline{X}_n$	Величина добавки C_d	Результат анализа разбавленной пробы с добавкой, $\overline{X}_{nd}$	Результат контрольной процедуры $K_к = \overline{X}_{nd} + (\eta - 1)\overline{X}_n - \overline{X} - C_d$	Норматив контроля, K	Заключение

Таблица Б.4 – Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа с использованием метода добавок

Идентификационный № пробы, для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы, $\overline{X}$	Величина добавки, C_d	Результат анализа пробы с добавкой, $\overline{X}_d$	Результат контрольной процедуры $K_к = \overline{X}_d - \overline{X} - C_d$,	Норматив контроля, K	Заключение

Таблица Б.5 – Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализас использованием метода разбавления

Идентификационный № пробы, для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы, $\overline{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат анализа разбавленной пробы, $\overline{X}_n$	Результат контрольной процедуры $K_к = \eta \overline{X}_n - \overline{X}$	Норматив контроля, K	Заключение

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа (рекомендуемое)

Т а б л и ц а В.1 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

НД на методику анализа	Шифр ОК	Определяемый компонент	Аттестованное значение ОК, C	Результаты контрольных измерений, $\overline{X}_l$	Среднее значение, $\overline{\overline{X}}$	СКО, S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, $\theta'_л$	Норматив контроля правильности, $K_П$	Выводы по результатам контроля

Т а б л и ц а В.2 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы

НД на методику анализа	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб				Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений проб с внесенными добавками определяемого компонента					Данные для контроля правильности		Выводы по результатам контроля
		Результаты контрольных измерений, $\overline{X_l}$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}$	СКО, S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$	Величина добавки C_d	Результаты контрольных измерений, $\overline{X'_l}$	Среднее значение $\overline{\overline{X'}}$	СКО S_{xd}	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $K_{ВПd}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\theta'_л$	Норматив контроля правильности, $K_П$	

Т а б л и ц а В.3 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб

НД на методику анализа	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Данные для контроля правильности и погрешности с использованием контрольных измерений рабочих проб и проб с внесенной добавкой определяемого компонента							Выводы по результатам контроля
		Результаты контрольных измерений:		Результаты контрольных процедур	СКО	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности	Величина добавки,	Результаты контрольных измерений проб с добавкой	СКО	Норматив контроля систематической погрешности	Результаты контрольных процедур,	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории	Норматив контроля правильности,	
		Основного	повторного											
		$\overline{X_{l1}}$	$\overline{X_{l2}}$	R_{kl}	S_{xR}	$K_{ВП}$	C_d	$\overline{X'_l}$	S_c	K_{sc}	K_{kl}	$\theta'_л$	$K_П$	

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
Форма регистрации результатов контроля стабильности градуировочной характеристики (рекомендуемое)

Дата проведения контроля	Приписанная концентрация измеряемого компонента в образце для градуировки, C	Результат анализа образца для контроля, X	Результат контрольной процедуры, $K_к$	Норматив контроля, σ_R	Заключение о стабильности градуировочной характеристики, $K_к = \lvert X - C \rvert \le \sigma_R$

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
Способы установления градуировочной зависимости (рекомендуемое)

Д.1 Для установления градуировочной зависимостиготовят образцы для градуировки в качестве которых служат ОК (для приготовления ОК могут быть использованы СО или АС).

При выборе концентрации анализируемого компонента в образцах для градуировки следует руководствоваться следующими положениями:

- градуировочный график должен охватывать весь рабочий диапазон МИ;
- для фотометрических методов концентрация определяемого компонента в двух соседних градуировочных растворах должна отличаться не более чем на 30%
- при линейной зависимости анализ менее 6 градуировочных образцов дает неустойчивую градуировку, 7-9 образцов – градуировку хорошего качества, 13-14 образцов – градуировку очень хорошего качества.

Дальнейшее увеличение числа образцов для градуировки заметного влияния на качество градуировки не оказывает.

Д. 2 Для установления градуировочной зависимостиприменяют графический и расчетный способы.

Графический способ является наиболее простым, быстрым и наглядным. Однако его следует применять при достаточном опыте химика-аналитика.

Расчетный способ более сложен, но он позволяет оценить математическую достоверность полученных результатов.

Д.2.1 При графическом способе градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс расчетную (приписанную) концентрацию анализируемого компонента *С*, а по оси ординат – соответствующее значение выходного сигнала. Для фотометрических методов в качестве выходного сигнала служит оптическая плотность анализируемого компонента– *А*.

Через полученные точки проводят прямую так, чтобы выше и ниже ее находилось приблизительно равное количество точек.

При небольшом количестве измерений и небольшом разбросе точек можно использоватьследующий способ спрямления прямой– расстояние между каждой парой точек делят пополам и получают усредненные точки, через которые проводят прямую.

Грубой ошибкой считается необоснованное проведение прямой через первую (*С*=0, холостой опыт) и последнюю (максимальная концентрация определяемого вещества) точки.

Если разброс точек вокруг прямой слишком большой, то следует переделать всю серию определений. При 1-2 резко выпадающих точках их можно отбросить, заменив образцы для градуировки: один – для «выброшенной» точки, а два – для точек ближайших к ней.

От выпадающих точек следует отличать точки, соответствующие таким высоким концентрациям определяемого компонента, при которых нарушается прямолинейность графика. Такие точки следует отбросить, выполнив определения при меньших концентрациях.

Д.2.2 При расчетном способе выбирают предполагаемую модель зависимости измеряемой величины (например, оптической плотности А) от концентрации определяемого компонента. Чаще всего это прямолинейная зависимость типа

$$y = a + bx, \qquad (Д.1)$$

Чтобы найти значения параметров *a* и *b*, анализируют серию стандартных растворов, приписанная концентрация *C* которых охватывает весь диапазон методики.

Каждый из *n* стандартных растворов обрабатывают в соответствии с методикой, измеряют аналитический сигнал и записывают среднее значение оптической плотности *y*. Таким образом, имеют *n* значений измеренных концентраций x ($x_1,...,x_n$) и *n* значений оптической плотности y ($y_1,...,y_n$). Далее рассчитывают параметры *a* и *b* по формулам Д.2 и Д.3.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \sum_{i=1}^{n} y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \qquad \text{(Д.2)}$$

$$b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \qquad \text{(Д.3)}$$

и дисперсии S_y,S_a по формулам Д.4 и Д.5

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - Y_i)^2}{n-2}, \qquad \text{(Д.4)}$$

где $Y_i = a+bC_i$ – рассчитывают, подставляя в формулу значения *a*, *b* и известную приписанную концентрацию градуировочного раствора C_i;

$$S_a^2 = S_y^2 \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \qquad \text{(Д.5)}$$

Далее проверяют значимость коэффициента *a*, для этого рассчитывают значениеt_aпо формуле

$$t_a = \frac{|a|}{S_a}, \qquad \text{(Д.6)}$$

Рассчитанное t_a сравнивают с табличным значением $t_{табл}(f)$, при $f = n - 2$ (таблица 4). Если $t_a > t_{табл}(f)$, то считают, что методика имеет систематическую ошибку *a*.

Если же $t_a \le t_{табл}(f)$ то методика не включает систематическую ошибку и *a* в уравнении (Е1) можно исключить и заново рассчитать параметр *b*по формуле

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}, \qquad (Д.7)$$

В этом случае уравнение будет иметь вид $y=bx$.

Библиография

[1] РД 52.04.576–2003 Положение о методическом руководстве наблюдениями за состоянием и загрязнением окружающей природной среды. Общие требования.

[2] Конвенция ООН по морскому праву, 1982.

[3] РД 52.10.728–2010Основные требования к компетентности лабораторий при проведении мониторинга состояния и загрязнения морской среды.

Ключевые слова: морская среда,внутренний контроль качества,информация о состоянии и загрязнении морской среды

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

gost.e-ecolog.ru