Министерство промышленности и энергетики Российской Федерации

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии

Федеральное государственное унитарное предприятие
Уральский научно-исследовательский институт метрологии
(ФГУП УНИИМ)

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

ПОСТРОЕНИЕ, СОДЕРЖАНИЕ И ИЗЛОЖЕНИЕ ДОКУМЕНТОВ, РЕГЛАМЕНТИРУЮЩИХ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

МИ 2976-2006

Екатеринбург
2006 г.

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА Федеральным государственным унитарным предприятием Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП УНИИМ)
ИСПОЛНИТЕЛИ: Панева В.И., Кочергина О.В., Авербух А.И.

2 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ» 09 декабря 2005 г.

3 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ФГУП «ВНИИМС» 27 февраля 2006 г.

4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Настоящая рекомендация не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и (или) распространена без разрешения ФГУП «УНИИМ» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 3
4 Общие положения 5
5 Требования к построению, содержанию, изложению 6
Приложение А (справочное) Формы представления показателей точности (правильности и прецизионности) методики анализа. Основные понятия и представление неопределенности 13
Приложение Б (рекомендуемое) Пример оформления подраздела «Установление градуировочной характеристики» 15
Приложение В (рекомендуемое) Пример оформления подраздела «Проверка приемлемости результатов анализа (измерений), получаемых в условиях повторяемости и воспроизводимости 17
Приложение Г (рекомендуемое) Пример оформления раздела «Контроль качества результатов анализа (измерений) при реализации методики анализа в лаборатории 19

Библиография 21

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

МИ 2976-2006

ПОСТРОЕНИЕ, СОДЕРЖАНИЕ И ИЗЛОЖЕНИЕ ДОКУМЕНТОВ, РЕГЛАМЕНТИРУЮЩИХ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая рекомендация распространяется на методики количественного химического анализа (далее – методики анализа), разрабатываемые и пересматриваемые в соответствии с ГОСТ Р 8.563, и устанавливает общие требования к построению, содержанию и изложению документов на методики анализа.

Методики анализа в зависимости от сложности и области применения могут быть изложены в отдельном документе (национальном стандарте, стандарте организации, инструкции, рекомендации и т.п.), а также в разделе или части документа (национального стандарта, стандарта организации, технических условий, технологического документа и т.п.).

Настоящая рекомендация разработана в развитие ГОСТ Р 8.563.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.315-97	ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
ГОСТ 8.417-2002	ГСИ. Единицы величин
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
ГОСТ 24104-2001	Весы лабораторные. Общие технические требования.
ГОСТ 27384-2002	Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 29169-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227-91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 1.12-2004	Стандартизация в Российской Федерации. Термины и определения
ГОСТ Р 1.5-2004	Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения
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 5725-4-2002	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 8.563-96	ГСИ. Методики выполнения измерений
РМГ 43-2001	ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений»
РМГ 54-2002	ГСИ. Характеристики градуировочные средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов
РМГ 60-2003	ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
РМГ 61-2003	ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

Р 50.2.028-2003	ГСИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов
МИ 2335-2003	ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
МИ 2881-2004	ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей рекомендации применены следующие термины с соответствующими определениями[1]:

3.1 **методика количественного химического анализа, методика анализа:** Совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа {далее – результатов анализа (результатов измерений)} с установленными характеристиками погрешности (или неопределенности).

3.2 **результат единичного анализа (определения):** Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа (РМГ 61).

3.3 **результат анализа (измерений):** Среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов единичного анализа из числа параллельных определений, предписанных методикой.

3.4 **точность:** Степень близости результата анализа (измерения) к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению.

3.5 **правильность:** Степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению (РМГ 61).

3.6 **прецизионность:** Степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа {результатов анализа (измерений)}, полученных в конкретных регламентированных условиях.

3.7 **повторяемость:** Прецизионность в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.8 **условия повторяемости:** Условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на идентичных

[1] Определения терминов в пп. 3.1, 3.3, 3.4, 3.6, 3,11 приведены с учетом РМГ 61.

пробах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени (результаты параллельных определений) (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.9 **воспроизводимость:** Прецизионность в условиях воспроизводимости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.10 **условия воспроизводимости:** Условия, при которых результаты анализа (измерений) получают по одной и той же методике, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, реактивы, экземпляры средств измерений, разные лаборатории) (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.11 **показатели точности (правильности и прецизионности):** Приписанные характеристики погрешности методики анализа и ее (погрешности) составляющих.

3.12 **приписанные характеристики погрешности методики анализа и ее (погрешности) составляющих:** Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа (измерений) или результатов единичного анализа, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализа (РМГ 61).

3.13 **систематическая погрешность методики анализа:** Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (РМГ 61).

3.14 **предел повторяемости:** Допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим результатами из n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (РМГ 61).

3.15 **предел воспроизводимости:** Допускаемое для принятой вероятности 95% абсолютное расхождение между двумя результатами анализа (измерения), полученными в условиях воспроизводимости (РМГ 61).

3.16 **неопределенность измерений:** Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеряемой величине ([1]).

Примечание – Неопределенность является эквивалентом приписанной характеристики погрешности. При этом эквивалентом расширенной неопределенности является интервальная оценка приписанной характеристики погрешности, эквивалентом стандартной неопределенности – точечная оценка приписанной характеристики погрешности (см. приложение А).

3.17 **нормы характеристик погрешности анализа (измерений), нормы погрешности:** Значения характеристики погрешности результатов анализа (измерений), задаваемые в качестве требуемых или допускаемых (РМГ 61).

3.18 **содержание компонента в пробе вещества (материала):** Обобщающее наименование измеряемой физической величины (массовой концентрации, молярной концентрации и т.д.), количественно характеризующей наличие определяемого компонента в пробе вещества (материала).

3.19 **диапазон измерений:** Интервал содержаний определяемого компонента в пробе вещества (материала), предусмотренный аттестованной методикой анализа.

3.20 **влияющие факторы пробы:** Мешающие компоненты и другие свойства (факторы) пробы вещества (материала), оказывающие влияние на результат и погрешность (неопределенность) анализа (измерений).

3.21 **влияющие факторы методики анализа:** Факторы, значения которых определяют условия проведения измерений по методике анализа, оказывающие влияние на результат и погрешность (неопределенность) анализа (измерений).

4. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

4.1 Построение, содержание и изложение стандартов, регламентирующих методики анализа, а также построение, содержание и изложение разделов стандартов общего назначения, в которых приводят методики анализа (например, стандарты устанавливающие общие требования к конкретным видам продукции), соответствуют требованиям ГОСТ Р 1.5, ГОСТ Р 8.563 и настоящей рекомендации.

4.2 Построение, содержание и изложение инструкций, рекомендаций, других нормативных документов на методики анализа, а также построение, содержание и изложение разделов технических условий, технологической документации, в которых приводят методики анализа, соответствуют требованиям ГОСТ Р 8.563 и настоящей рекомендации.

4.3 Наименование и обозначение единиц величин, приводимых в документе на методику анализа, соответствуют ГОСТ 8.417.

4.4 Значения приписанных характеристик погрешности измерений устанавливают с учетом основных положений ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, ГОСТ Р ИСО 5725-5 и в соответствии с РМГ 61.

4.5 Значения неопределенности измерений устанавливают в соответствии с РМГ 43.

4.6 Значения приписанных характеристик погрешности (неопределенности) методик анализа не превышают норм погрешности (при их наличии).

4.7 Стандартные образцы, используемые в методиках анализа проб веществ (материалов) утверждены в соответствии с ГОСТ 8.315, аттестованные смеси в соответствии с РМГ 60.

5. ТРЕБОВАНИЯ К ПОСТРОЕНИЮ, СОДЕРЖАНИЮ И ИЗЛОЖЕНИЮ

5.1 Наименование документа на методику анализа соответствует требованиям ГОСТ Р 1.5. Наименование точно характеризует объект анализа и обобщенное содержание устанавливаемых документом положений. Допускается отражать в наименовании специфику измерений величины. Например: «Вода природная. Методика количественного химического анализа проб турбидиметрическим методом для измерения массовой концентрации сульфат-ионов»

5.2 Документ на методику анализа содержит вводную часть и разделы, расположенные в последовательности, приведенной ниже:

- требования к погрешности анализа (измерений);
- приписанные характеристики погрешности анализа (измерений) и ее составляющих;
- средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы;
- метод анализа (измерений);
- требования безопасности, охраны окружающей среды;
- требования к квалификации оператора;
- условия выполнения анализа (измерений) ;
- подготовка к выполнению анализа (измерений);
- выполнение анализа (измерений);
- обработка (вычисление) результата анализа (измерений);
- контроль качества результатов анализа (измерений) при реализации методики в лаборатории;
- оформление результатов анализа (измерений).

Допускается исключать или объединять указанные разделы или изменять их наименования, а также включать дополнительные разделы с учетом специфики анализа (измерений).

5.3 Вводная часть устанавливает назначение и область применения документа на методику анализа. При изложении раздела указывают наименование анализируемого объекта, наименование определяемого компонента, диапазон содержаний определяемого компонента и диапазоны допускаемых методикой анализа вариаций влияющих факторов пробы.

При необходимости в разделе могут быть приведены сведения о продолжительности и трудоемкости измерений.

5.3.1 Первый пункт вводной части излагают следующим образом:
«Настоящий документ (указывают конкретно вид документа на методику

анализа) устанавливает методику количественного химического анализа проб (далее наименования анализируемого объекта и измеряемой величины, в необходимых случаях с указанием ее специфики и специфики измерений)».

Например: «Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб природных вод для определения в них массовой концентрации сульфат-ионов турбидиметрическим методом в диапазоне от 50 до 100 мг/дм^3. При более высокой концентрации сульфат-ионов (до 1000 мг/дм^3) допускается разбавление проб дистиллированной водой.

Мешающее влияние карбонатов и гидрокарбонатов устраняют соляной кислотой (в составе осадительной смеси)».

5.4 Раздел «Требования к погрешности анализа (измерений)» содержит числовые значения требуемых (допускаемых) характеристик погрешности анализа (измерений) или ее составляющих в соответствии с документом, устанавливающим нормы погрешности анализа (измерений) для конкретных объектов, либо ссылку на документ, в котором приведены требования к погрешности измерений, т.е. нормы погрешности. Например, нормы погрешности измерений показателей состава и свойств вод указывают в соответствии с ГОСТ 27384 для всего диапазона измеряемых содержаний определяемого компонента.

5.5 Раздел «Приписанные характеристики погрешности анализа (измерений) и ее составляющих» содержит числовые значения показателей точности (правильности и прецизионности) методик анализа. Способы их выражения соответствуют РМГ 61 и Приложению А. Представление неопределенности – в соответствие с РМГ 43, [2], [3].

Значения приписанных характеристик погрешности анализа (измерений) указывают для всего диапазона измеряемых содержаний определяемого компонента в единицах измеряемой величины (абсолютные) и в процентах (относительные) относительно результатов анализа (измерений).

5.5.1 При указании значений приписанных характеристик погрешности первый пункт документа на методику может быть представлен в следующей редакции: «Методика анализа обеспечивает получение результатов анализа (измерений) с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1- Значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики анализа с вероятностью P=0,95), $\pm\Delta$

5.5.2 Значения показателя точности методики анализа используют при оформлении результатов анализа (измерений), выдаваемых лабораторией, оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний, оценке возможности использования результатов анализа (измерений) при реализации методики анализа в конкретной лаборатории.

5.6 Раздел «Метод анализа (измерений)» содержит наименование метода измерений и описание принципа (физического, физико-химического, химического), положенного в его основу. Например: «Метод измерения массовой концентрации сульфат-ионов основан на образовании стабилизированной суспензии сульфата бария в солянокислой среде с последующим измерением светорассеяния в направлении падающего луча (в единицах оптической плотности)».

5.7 В разделе «Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы» приводят полный перечень средств измерений (включая стандартные образцы), вспомогательных устройств, материалов и реактивов, необходимых для выполнения анализа (измерений). В перечне этих средств наряду с наименованием указывают обозначения государственных стандартов (стандартов других категорий) или технических условий, обозначения типов (моделей) средств измерений, их метрологические характеристики (класс точности, пределы допускаемых погрешностей, пределы измерений и др.)

Если выполнение анализа (измерений) требует специальных приспособлений, устройств, в справочном приложении к документу на методику анализа следует привести их чертежи, описания и характеристики.

5.7.1 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «При выполнении анализа (измерений) применяют следующие средства измерений и другие технические средства (далее перечень)». Например:

«Прибор для фотометрического анализа - Фотометр фотоэлектрический КФК-3, ТУ 3-3.2164-89, 1 класс точности, имеющий длину волны λ=590 нм и кюветы с рабочей длиной l=10 мм

Весы лабораторные общего назначения среднего класса точности по ГОСТ 24104-2001.

Меры массы по ГОСТ 7328-84.

Колбы мерные вместимостью 100, 50, 25 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74.

Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 5,10, 25, 50 $см^3$ по ГОСТ 29169 - 91.

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91.

Государственный стандартный образец состава раствора сульфат-иона (1мг/$см^3$) ГСО 7253-96».

5.8 Раздел «Требования безопасности, охраны окружающей среды» содержит требования, выполнение которых обеспечивает при выполнении анализа (измерений) безопасность труда, нормы производственной санитарии и охрану окружающей среды.

5.8.1 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «При выполнении анализа (измерений) (далее - наименование измеряемой величины) соблюдают следующие требования: (далее перечисляют следующие требования безопасности, производственной санитарии, охраны окружающей среды)». Например: «При выполнении измерений массовой концентрации сульфата необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79. Помещение соответствует требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90».

5.9 Раздел «Требования к квалификации оператора» содержит требования к уровню квалификации (профессия, образование, стаж работы и т.д.) лиц, допускаемых к выполнению анализа (измерений).

5.9.1 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «К выполнению анализа (измерений) допускают лиц (далее - сведения об уровне квалификации)». Например: «К выполнению анализа (измерений) и обработке их результатов допускают специалиста с высшим или средним специальным химическим образованием, имеющего опыт работы в химической лаборатории. Специалист должен пройти соответствующий инструктаж, освоить метод в процессе тренировки, а также получить удовлетворительные результаты при выполнении процедур оперативного контроля погрешности».

5.10 Раздел «Условия выполнения анализа (измерений)» содержит перечень факторов (температура, давление, влажность и т.д.), определяющих условия выполнения измерений, диапазоны допускаемых методикой анализа изменений этих факторов или их номинальные значения с указанием пределов допускаемых отклонений.

5.10.1 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «При выполнении анализа (измерений) соблюдают следующие условия: (далее перечень)». Например: «При выполнении анализа (измерений) в лаборатории соблюдают следующие условия:

температура воздуха	20±5 °С;
атмосферное давление	84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С;
напряжение в сети	220±10 В;
частота переменного тока	50±1 Гц».

5.11 Раздел «Подготовка к выполнению анализа (измерений)» содержит описание всех работ по подготовке к проведению анализа (измерений). В разделе приводят описание этапа по подготовке и проверке режимов работы измерительной аппаратуры к выполнению анализа (измерений) и приведению ее в рабочее состояние или дана ссылка на НТД, устанавливающую порядок проведения подготовительных работ используемой аппаратуры.

5.11.1 В разделе приводят способы обработки анализируемых проб, образцов для градуировки, процедуры приготовления растворов, необходимых для анализа. Для растворов с ограниченной стабильностью указывают условия и сроки их хранения. Допускается методику приготовления растворов приводить в справочном приложении к документу на методику анализа.

5.11.2 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «При подготовке к выполнению анализа (измерений) проводят следующие работы: (далее – перечень и описание подготовительных работ)».

5.11.3 Если при выполнении анализа (измерений) предусматривается установление градуировочной характеристики, в разделе приводят способы ее установления и контроля, а также порядок применения образцов для градуировки. При использовании для установления градуировочной характеристики смесей, приготавливаемых непосредственно при выполнении измерений, раздел содержит описание процедуры их приготовления, значения (одно или несколько) содержаний компонентов смеси исходных веществ и характеристик их погрешностей. Алгоритмы оценки градуировочных характеристик средств измерений, а также методы планирования измерительного эксперимента и оценивания характеристик погрешности (неопределенности) построения градуировочных характеристик могут быть выбраны в соответствии с РМГ 54 и Р 50.2.028. Пример оформления подраздела приведен в приложении Б.

5.11.4 Если порядок подготовительных работ установлен в документах на средства измерений и других технических средств, то в разделе приводят ссылки на эти документы.

5.12 Раздел «Выполнение анализа (измерений)» регламентирует требования к объему (массе) навесок пробы, их числу, способам взятия аналитической навески, при необходимости содержать указание о проведении «холостого опыта»; устанавливать последовательность проведения операций, необходимых для получения результата анализа (измерений), содержать их описание, включая описание операций по устранению влияния мешающих компонентов пробы при их наличии.

5.12.1 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «При выполнении анализа (измерений) (далее – наименование измеряемой величины) выполняют следующие операции: (далее – описание операций)». Например: «При выполнении измерений массовой концентрации сульфат-

ионов выполняют следующие операции - пробу воды фильтруют через фильтр "синяя лента", отбрасывая первые порции фильтрата. Затем анализируют две аликвотные порции воды. Содержание сульфата в аликвотной порции составляет 0,2 - 1,5 мг, желательно 0,5 - 1,5 мг. В три мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают по 20 $см^3$ осадительной смеси (приготовленной согласно соответствующего пункта прописи методики анализа), затем в две из них по каплям вносят 1-20 $см^3$ анализируемой пробы. Содержимое всех колб быстро доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают в течение 30 секунд и через 5-10 мин (точное значение времени выдержки - такое же, как и при приготовлении градуировочных растворов) измеряют оптическую плотность растворов проб относительно раствора, приготовленного без введения пробы. Условия измерения оптической плотности соответствуют условиям измерения при построении градуировочной характеристики. Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности для каждого из двух растворов проб и находят при помощи градуировочной характеристики массу сульфат-иона (в мг) в отобранной аликвотной порции анализируемой пробы воды».

5.13 Раздел «Обработка (вычисление) результата анализа (измерений)» содержит описание способов вычисления по полученным экспериментальным данным значения содержания показателя в анализируемой пробе.

Расчетные формулы для получения результата анализа (измерений) приводят с указанием единиц измеряемых величин. Например: «Массовую концентрацию сульфат-ионов вычисляют по формуле

$$X = 1000 \cdot Q/V,$$

где X - массовая концентрация сульфата в пробе, мг/$дм^3$;

Q - содержание сульфата в аликвотной порции пробы, найденное по градуировочному графику, мг;

V - объем аликвотной порции пробы, $см^3$ ».

5.13.1 В подразделе данного раздела приводят методы проверки приемлемости результатов параллельных определений, получаемых в условиях повторяемости (в случае представления результата в качестве среднего результатов параллельных определений), и результатов, получаемых в условиях воспроизводимости. Методы проверки приемлемости результатов приводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 и МИ 2881. Пример оформления приведен в приложении В.

5.13.2 Числовые значения результата анализа (измерений) оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики анализа.

5.14 Раздел «Контроль качества результатов анализа (измерений) при реализации методики в лаборатории» содержит описание процедур контроля, значения нормативов контроля, требования к образцам для контроля. Выбор

процедур оперативного контроля погрешности осуществляют в соответствии с МИ 2335. Пример оформления раздела приведен в приложении Г применительно к процедурам оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля.

5.15 Раздел «Оформление результатов анализа (измерений)» содержит требования к форме, в которой приводят полученные результаты анализа (измерений).

5.15.1 Первый пункт раздела может быть изложен следующим образом: «Результат анализа (измерений) в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$X \pm \Delta$, $P = 0,95$,

где X - результат анализа (измерений), полученный в точном соответствии с документом на методику анализа;

$\pm\Delta$ - значение показателя точности методики анализа.

Допустимо результат анализа (измерений) в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде

$X \pm \Delta л$, $P=0,95$, при условии $\Delta л < \Delta$,

где $\pm \Delta л$ - значение показателя точности результатов анализа (измерений), установленное при реализации методики анализа в лаборатории, регламентированное в соответствии с порядком, установленным в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа (измерений).

5.15.2 Результат анализа (измерений) оканчивается тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты анализа (измерений) оформляют записью в журнале. Результаты анализа (измерений) удостоверяются лицом, проводившим измерение, а при необходимости - руководителем организации (предприятия).

Примечание – Числовое значение характеристик погрешности, выраженных в абсолютной форме, округляют до одной или двух значащих цифр. Если первая значащая цифра характеристики погрешности 1 или 2, то присутствует и вторая значащая цифра от 0 до 9, например, 0,20 г/см^3, 0,0014 мм. Если первая значащая цифра характеристики погрешности 3 или 4, то присутствует и вторая значащая цифра - 0 или 5, например, 0,35 г/см^3, 0,0040 мм. Если первая значащая цифра характеристики погрешности больше 4, то вторая значащая цифра отсутствует, например, 0,5 г/см^3, 6 мг/дм^3.

В числовом значении характеристики погрешности, выраженной в относительной форме, а также в значениях коэффициентов, определяющих функциональную зависимость характеристики погрешности, количество значащих цифр может быть равно двум вне зависимости от их первой значащей цифры.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Формы представления показателей точности (правильности и прецизионности) методики анализа. Основные понятия и представление неопределенности

А.1 Формы представления показателей точности (правильности и прецизионности) методики анализа

Наименование показателя качества методики анализа	Формы представления показателя качества методики анализа
Показатель точности методики анализа – приписанная характеристика погрешности методики анализа	1) границы ($\Delta_н$, $\Delta_в$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа (измерений) находится с принятой вероятностью P – интервальная оценка, или $\pm\Delta$, P, при $\Delta=\lvert\Delta_н\rvert=\Delta_в= Z\sigma(\Delta)$, где Z – квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P 2) среднее квадратическое отклонение - $\sigma(\Delta)$ погрешности результатов анализа (измерений), полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа - точечная оценка
Показатель правильности методики анализа – приписанная характеристика систематической погрешности методики анализа	1) $\theta, \cdot\sigma_c$, где θ - математическое ожидание (оценка) систематической погрешности; σ_c- среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа - точечная оценка. Примечание - θ может быть введена в результат единичного анализа (определения) в качестве поправки 2) границы ($\Delta_{c,н}$, $\Delta_{c,в}$), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P – интервальная оценка, или $\pm\Delta_c$, P, где $\Delta_{c,в}=\lvert\Delta_{c,н}\rvert=\Delta_c = Z\sigma_c$
Показатель повторяемости методики анализа – приписанная характеристика случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости	1) среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа (определения), полученных в условиях повторяемости - σ_r 2)предел повторяемости – r для n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений)
Показатель воспроизводимости методики анализа - приписанная характеристика случайной погрешности результатов анализа (измерений), полученных в условиях воспроизводимости	1) среднее квадратическое отклонение результатов анализа (измерений), полученных в условиях воспроизводимости - σ_R 2)предел воспроизводимости – R для двух результатов анализа (измерений)

А.2 Основные понятия и представление неопределенности

А.2.1 Неопределенность результата анализа (измерений), выраженная как среднее квадратическое отклонение, представляет собой стандартную неопределенность согласно РМГ 43 и [2] .

А.2.2 Метод оценивания неопределенности путем статистического анализа рядов наблюдений представляет собой оценку по типу А [2].

А.2.3 Метод оценивания неопределенности иным способом, чем статистический анализ рядов, представляет собой оценку по типу В [2].

А.2.4 Стандартная неопределенность результата анализа (измерений), когда результат получают из значений ряда других величин, равная положительному квадратному корню суммы членов, причем члены являются дисперсиями или ковариациями этих других величин, взвешенными в соответствии с тем, как результат измерений изменяется в зависимости от изменения этих величин, представляет собой суммарную стандартную неопределенность [2].

А.2.5 Величина, определяющая интервал вокруг результата анализа (измерений), в пределах которого, можно ожидать, находится большая часть распределений значений, которые с достаточным основанием могли быть приписаны измеряемой величине, представляет собой расширенную неопределенность [2].

А.2.6 Числовой коэффициент, используемый как множитель суммарной стандартной неопределенности для получения расширенной неопределенности, представляет собой коэффициент охвата. Коэффициент охвата обычно составляет от 2 до 3. Принятие коэффициента охвата $k = 2$ дает интервал, имеющий уровень доверия примерно 95 %, а принятие $k = 3$ дает интервал, имеющий уровень доверия приблизительно 99 % [2].

А.2.7 В соответствии с [3] при вычислении неопределенности результат анализа (измерений) - X должен быть указан вместе с расширенной неопределенностью U, которую вычисляют с применением коэффициента охвата $k = 2$. Рекомендуется следующая форма записи

$$X \pm U,$$

где U – расширенная неопределенность, вычислена с применением коэффициента охвата, равного 2, что дает уровень достоверности приблизительно 95 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Пример оформления подраздела «Установление градуировочной характеристики» (для методики анализа массовой концентрации сульфат-ионов в водах)

Б.1 Приготовление градуировочных растворов

В шесть мерных колб вместимостью 50 $см^3$ помещают по 20 $см^3$ осадительного раствора и затем в пять из них приливают по каплям 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 $см^3$ рабочего раствора сульфат-иона с концентрацией 100 $мг/дм^3$, что соответствует его содержанию 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг в 50 $см^3$, и затем содержимое всех колб (включая колбу, в которую сульфат-ион не добавляли) разбавляют до метки дистиллированной водой.

Растворы перемешивают в течение 30 с и через 5-10 мин измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно раствора, приготовленного без сульфат-иона.

Б.2 Построение градуировочного графика

Через 5-10 мин после приготовления растворов измеряют оптическую плотность (не менее пяти отсчетов) полученных растворов при длине волны 600 - 670 нм в зависимости от спектральных характеристик светофильтра, входящего в комплект прибора. При использовании спектрофотометров измерения производят при длине волны 650 нм. Толщина поглощающего слоя - 30 или 50 мм, раствор сравнения - первый градуировочный раствор (без сульфат-иона). Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - содержание сульфата (в мг) в растворах градуировочной серии. Рекомендуется для хранения и обработки градуировочного графика использовать возможности микропроцессора прибора и программы для ПЭВМ.

Б.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов) из числа приведенных в п. Б.1. Измеряют оптическую плотность (не менее 5 отсчетов) и находят среднее арифметическое полученных значений. При помощи имеющейся градуировочной характеристики находят содержание сульфат-иона в образце для контроля. Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого из контрольных образцов расхождение

между измеренным и заданным содержанием сульфата не превышает 10 %[2] при содержании 0,5 - 1,0 мг и 15 % при содержании 0,2 - 0,5 мг.

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

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики прибор градуируют заново.

[2] Приведенное значение представляет собой норматив контроля стабильности градуировочной характеристики Кгр. При реализации методики в лаборатории в качестве Кгр принимают погрешность построения градуировочного графика

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(рекомендуемое)
Пример оформления подраздела
«Проверка приемлемости результатов, получаемых
в условиях повторяемости и воспроизводимости»

В.1 За результат анализа (измерения) содержания определяемого показателя в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов n параллельных определений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости. Значения предела повторяемости r для n результатов параллельных определений приведены в таблице В.1.

При превышении предела повторяемости r необходимо дополнительно получить еще m (m ≥1) результатов параллельных определений. Если при этом расхождение ($X_{max} - X_{min}$) результатов m +n параллельных определений равно или меньше критического диапазона $CR_{0.95}(m + n)$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов m + n параллельных определений. Значения критического диапазона для m +n результатов параллельных определений рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(m + n) = Q(0,95; m+n) \cdot \sigma_r,$$

где Q (0.95; m+n) – коэффициент, зависящий от числа m+n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости и вероятности 95 %;

σ_r – среднее квадратическое отклонение повторяемости.

Если расхождение ($X_{max} - X_{min}$) больше $CR_{0,95}$ (m + n), в качестве окончательного результата анализа (измерения) может быть принята медиана m + n результатов параллельных определений.

При получении двух последовательных результатов анализа (измерений) в виде медианы целесообразно выяснить причины появления такой ситуации и провести оперативный контроль процедуры анализа в соответствии с МИ 2335.

Таблица В.1 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа (измерений), R

Примечание - Возможность использования медианы в качестве окончательного результата анализа (измерений) устанавливает разработчик методики в зависимости от назначения методики. При принятии ответственных решений (например, для контроля состояния сложных технических систем или для целей безопасности) использование медианы нецелесообразно.

В.2 Расхождение между результатами анализа (измерений), полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице В.1. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа (измерений) согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и МИ 2881.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)

Пример оформления раздела «Контроль качества результатов анализа (измерений) при реализации методики анализа в лаборатории»

Г.1 Контроль качества результатов анализа (измерений) при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (измерений) (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (измерений) (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Г.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа (измерений) с применением образцов для контроля (стандартных образцов или аттестованных смесей)

Оперативный контроль процедуры анализа (измерений) проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = | X - C |,$$

где X – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в образце для контроля (если методикой анализа предусмотрено получение результата измерения как среднего результатов параллельных определений, X представляет собой среднее арифметическое n результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = |\Delta л|,$$

где $\pm\Delta л$ – характеристика погрешности результатов анализа (измерений), соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов анализа (измерений) при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta л = 0{,}84\Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа (измерений).

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (1).$$

При невыполнении условия (1) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (1) процесс анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения анализа (измерений), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых анализов (измерений) регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Библиография

[1] Международный словарь терминов в метрологии VIM (русско-англо-немецко-испанский) Словарь основных и общих терминов в метрологии, ИПК Издательство стандартов, 1998)

[2] Руководство по выражению неопределенности измерений. - Пер. с англ. - С.Петербург.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999

[3] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях.- 2-е изд., 2000.- Пер. с англ. - С-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002

РЕКОМЕНДАЦИЯ
Государственная система обеспечения единства измерений

ПОСТРОЕНИЕ, СОДЕРЖАНИЕ И ИЗЛОЖЕНИЕ ДОКУМЕНТОВ, РЕГЛАМЕНТИРУЮЩИХ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

МИ 2976-2006

Редактор *А.И. Авербух*
Технический редактор *М.А. Ряднева*

УНИИМ
620000 Россия, г.Екатеринбург, ул.Красноармейская, 4

Отпечатано по оригинал-макетам, выполненным в
ООО «СЦ «Ортикет»
620000 Россия, г.Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4, тел.355-46-43

gost.e-ecolog.ru