МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ
СТАНДАРТИЗАЦИИ

**РМГ 76—
2014**

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о рекомендациях

1 РАЗРАБОТАНЫ Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)

2 ВНЕСЕНЫ Техническим комитетом по стандартизации ТК 053 «Основные нормы и правила по обеспечению единства измерений»

3 ПРИНЯТЫ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 июня 2014 г. № 45)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 июля 2014 г. № 778-ст рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2014 введены в действие в качестве рекомендаций по метрологии Российской Федерации с 1 января 2016 г.

5 ВЗАМЕН РМГ 76—2004

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Январь 2016 г.

Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящих рекомендаций соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения, сокращения и обозначения 2
4 Общие положения 7
5 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа 17
6 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт 26
7 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа 46
8 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и точности результатов анализа 55
Приложение А (рекомендуемое) Общие требования к организации эксперимента по установлению показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории 61
Приложение Б (рекомендуемое) Методы оценки показателей качества результатов анализа (в виде характеристики погрешности и ее составляющих) 64
Приложение В (справочное) Пример выбора контролируемых составляющих бюджета неопределенности 73
Приложение Г (справочное) Статистические таблицы 74
Приложение Д (справочное) Примеры реализации внутреннего контроля качества результатов анализа 76
Приложение Е (рекомендуемое) Рекомендации по определению массы (объема) вещества (материала) добавки 94
Приложение Ж (рекомендуемое) Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа 96
Приложение И (справочное) Значения неопределенности оценки контролируемых показателей качества результатов анализа 98
Приложение К (справочное) Формулы для расчета неопределенности оценок показателей точности результатов анализа 103
Приложение Л (справочное) Оценка показателей качества результатов анализа в виде расширенной неопределенности и ее составляющих на основе результатов контрольных процедур 104
Приложение М (рекомендуемое) Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа 107
Приложение Н (рекомендуемое) Форма регистрации результатов выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием рабочих проб 109
Библиография 110

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

State system for ensuring the uniformity of measurements.
Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации определяют порядок и содержание работ по внутрилабораторному (внутреннему) контролю качества результатов количественного химического анализа (далее — анализ) при реализации в отдельной лаборатории конкретной методики с установленными показателями качества.

Рекомендации разработаны с учетом и в целях развития требований [1], [2], [3], [4], [5], РМГ 61, ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

Положения настоящих рекомендаций могут быть использованы для проведения работ по внутрилабораторному контролю качества результатов испытаний веществ и материалов, получаемых в соответствии с методиками (методами) испытаний с установленными показателями качества.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.010—99 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения[1)]

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

ГОСТ 849—2008 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 6012—2011 Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа

ГОСТ 10521—78 Реактивы. Кислота бензойная. Технические условия

ГОСТ 30669—2000 Продукты переработки плодов и овощей. Газохроматографический метод определения содержания бензойной кислоты

ГОСТ ISO/IEC 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ПМГ 96—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

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

[1)] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Издание официальное

РМГ 93—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов

РМГ 103—2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сравнительных испытаний

Примечание — При пользовании настоящими рекомендациями целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящими рекомендациями следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения, сокращения и обозначения

3.1 В настоящих рекомендациях применены термины «количественный химический анализ пробы вещества (материала)», «результат анализа», «результат единичного анализа», «истинное значение величины», «погрешность», «систематическая погрешность», «случайная погрешность», «неопределенность», «стандартная неопределенность», «расширенная неопределенность», «коэффициент охвата», «точность», «правильность», «прецизионность», «повторяемость», «воспроизводимость», «условия повторяемости», «условия воспроизводимости», «среднее квадратическое (стандартное) отклонение повторяемости», «среднее квадратическое (стандартное) отклонение воспроизводимости», «промежуточная прецизионность», «внутрилабораторная прецизионность», «систематическая погрешность методики анализа», «систематическая погрешность лаборатории», «смещение», «показатель точности методики анализа[1)]», «показатель правильности методики анализа», «показатель воспроизводимости методики анализа», «показатель повторяемости методики анализа», «предел повторяемости», «предел воспроизводимости», «погрешность результата анализа (результата единичного анализа)» по РМГ 61, а также следующие термины с соответствующими определениями с учетом [1], РМГ 61:

3.1.1 **методика количественного химического анализа;** методика анализа: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа (результатов анализа) с установленными показателями точности (неопределенностью или характеристикой погрешности).

Примечания

1 Методика анализа представляет собой разновидность методики измерений (методики выполнения измерений по ГОСТ 8.010).

2 В качестве измеряемой величины принимают содержание одного или ряда компонентов пробы.

3.1.2 **результат контрольного определения:** Результат единичного анализа (определения), выполненного для целей контроля.

Примечание — При получении результата контрольного измерения реализуют все этапы процедуры измерений, предусмотренные нормативными документами (далее — НД) на методику анализа.

3.1.3 **результат контрольного измерения:** Среднеарифметическое значение результатов контрольных определений, полученных в условиях повторяемости.

Примечания

1 Число контрольных определений соответствует числу параллельных определений, установленному НД на методику анализа.

2 Если НД на методику анализа не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения.

[1)] Термин «приписанная характеристика погрешности измерений» по ГОСТ 8.010 соответствует термину «показатель точности методики анализа», используемому в настоящих рекомендациях, если показатель точности представлен в виде характеристики погрешности, см. РМГ 61, 3.1.12.

3.1.4

показатели качества методики анализа: Значения неопределенности или приписанной характеристики погрешности методики анализа и составляющих неопределенности или характеристики погрешности.

Примечание — К показателям качества методики анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности (если методика предназначена для применения в одной лаборатории), а также, при необходимости, другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределенности или погрешности измерений, получаемых по методике анализа.

[РМГ 61, 3.1.11]

3.1.5 **показатели качества результатов анализа** (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории): Установленные значения неопределенности или характеристики погрешности и составляющих неопределенности или характеристики погрешности для любого результата из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа[1)], полученного при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории (далее — характеристики погрешности результатов анализа и ее составляющих).

Примечание — К показателям качества результатов анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, а также, при необходимости, другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределенности или погрешности измерений, получаемых при реализации методики в конкретной лаборатории.

3.1.6

показатель точности результатов анализа: Значение неопределенности или характеристики погрешности, установленное для любого результата анализа, полученного при соблюдении требований и правил данной методики при ее реализации в конкретной лаборатории.

Примечания

1 Значения показателя точности результатов анализа не должны превышать соответствующих значений показателя точности методики анализа.

2 Если методика анализа предназначена для применения в одной лаборатории, то значения показателя точности результатов анализа и показателя точности методики анализа совпадают.

[РМГ 61, 3.1.21]

3.1.7 **показатель правильности результатов анализа:** Значение неопределенности смещения или характеристики систематической погрешности лаборатории, полученное на основе результатов измерений при реализации методики анализа в конкретной лаборатории.

3.1.8 **показатель повторяемости результатов анализа:** Значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости при реализации методики анализа в конкретной лаборатории.

3.1.9 **показатель внутрилабораторной прецизионности:** Значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов анализа, полученных по методике в конкретной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности.

3.1.10 **стандартное (среднее квадратическое) отклонение внутрилабораторной прецизионности:** Среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (с учетом [1]).

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

3.1.12 **статистические оценки показателей качества результатов анализа:** Оценки показателей качества результатов анализа, полученные на основе небольшого числа результатов анализа.

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

[1)] Используют для показателя повторяемости.

Примечание — Нормативы контроля должны быть взаимоувязаны с соответствующими показателями качества.

3.2 Сокращения

В настоящих рекомендациях применены следующие сокращения:

АС — аттестованная смесь;

ВСК — выборочный статистический контроль;

КПКТ — контрольная процедура для контроля точности;

НД — нормативный документ;

ОК — образец для контроля;

ОО — образец для оценивания;

СИ — средство измерений;

СКО — среднее квадратическое отклонение;

СО — стандартный образец.

3.3 Обозначения

В настоящих рекомендациях применены следующие обозначения:

$[\Delta_н, \Delta_в]$ — нижняя, верхняя границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, находится с принятой вероятностью P;

P — доверительная вероятность;

$\pm\,\Delta$ — границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, находится с принятой вероятностью P , при этом $|\Delta_н| = \Delta_в$;

$\sigma(\Delta)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа (СКО погрешности методики анализа);

z — квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P;

$[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,в}]$ — нижняя, верхняя границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P;

$\pm\,\Delta_л$ — границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P, при этом $|\Delta_{л,н}| = \Delta_{л,в}$;

$\sigma(\Delta_л)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики;

$[\Delta_{с,н}, \Delta_{с,в}]$ — нижняя, верхняя границы, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P;

$\pm\,\Delta_с$ — границы, в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P, при этом $|\Delta_{с.н}| = \Delta_{с.в}$;

$\sigma(\Delta_с)$ — СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа;

$[\Delta_{с_л,н}, \Delta_{с_л,в}]$ — нижняя, верхняя границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P;

$\pm\,\Delta_{с_л}$ — границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P, при этом $|\Delta_{с_л,н}| = \Delta_{с_л,в}$;

$\sigma_{с_л}$ — СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории;

r_n — предел повторяемости для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа;

σ_r — СКО результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости (СКО повторяемости);

$r_{л_Л}$ — предел повторяемости для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории;

$\sigma_{r_Л}$ — СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, полученных в конкретной лаборатории;

R — предел воспроизводимости (для двух результатов анализа);

σ_R — СКО всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости (СКО воспроизводимости);

$R_Л$ — предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа);

$\sigma_{R_Л}$ — СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории;

U — расширенная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике;

$k_{(p)}$ — коэффициент охвата;

u_c — суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике;

$U_Л$ — расширенная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, в конкретной лаборатории;

$u_{c_Л}$ — суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики;

$U(\hat{\theta})$ — расширенная неопределенность значения смещения, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике;

$u(\hat{\theta})$ — стандартная неопределенность значения смещения, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике;

$U(\hat{\theta}_Л)$ — расширенная неопределенность значения смещения, принятая для любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики;

$u(\hat{\theta}_Л)$ — стандартная неопределенность значения смещения, принятая для любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики;

u_r — стандартная неопределенность, характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости;

$u_{r_Л}$ — стандартная неопределенность, характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости в конкретной лаборатории;

u_R — стандартная неопределенность, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости;

$u_{R_Л}$ — стандартная неопределенность, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории;

$\overline{X}$ — результат анализа, результат контрольного измерения;

C — аттестованное значение ОК, аттестованное значение ОО;

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов анализа, результатов контрольных измерений;

$К_к$ — результат контрольной процедуры при контроле точности;

К — норматив контроля точности при оперативном контроле процедуры анализа;

η — коэффициент разбавления (изменения навески);

$C_д$ — значение добавки;

$\delta_Л$ — значение границ, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории при реализации методики, в относительных единицах;

$m_{проб}$ — масса рабочей пробы при использовании КПКТ с применением метода варьирования навески;

$m'_{проб}$ — масса рабочей пробы с измененной навеской при использовании КПКТ с применением метода варьирования навески;

$\overline{X}_к$ — результат контрольного измерения рабочей пробы по контрольной методике анализа;

X — результат единичного анализа, результат контрольного определения;

$r_к$ — результат контрольной процедуры при контроле повторяемости, в единицах измеряемых содержаний;

X_{max} — максимальный результат из n параллельных определений;

X_{min} — минимальный результат из n параллельных определений;

$R_к$ — результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности, в единицах измеряемых содержаний;

$К_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт Шухарта для контроля точности;

$R_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$К_{пр,в}$, $К_{пр}$ — верхний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля точности;

$К_{пр,н}$ — нижний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля точности;

$R_{пр}$ — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_{пр}$ — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$К_{д,в}$, $К_д$ — верхний предел действия при построении контрольных карт для контроля точности;

$К_{д,н}$ — нижний предел действия при построении контрольных карт для контроля точности;

$R_д$ — предел действия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_д$ — предел действия при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$К_{к,о}$ ($К'_{к,о}$) — результат контрольной процедуры при контроле точности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$R_{к,о}$ ($R'_{к,о}$) — результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$r_{к,о}$ ($r'_{к,о}$) — результат контрольной процедуры при контроле повторяемости в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{пр,в,о}$ ($К'_{пр,в,о}$) — верхний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля точности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{пр,н,о}$ ($К'_{пр,н,о}$) — нижний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля точности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$R_{пр,о}$ ($R'_{пр,о}$) — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$r_{пр,о}$ ($r'_{пр,о}$) — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля повторяемости в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{д,в,о}$ ($К'_{д,в,о}$) — верхний предел действия при построении контрольных карт для контроля точности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{д,н,о}$ ($К'_{д,н,о}$) — нижний предел действия при построении контрольных карт для контроля точности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$R_{д,о}$ ($R'_{д,о}$) — предел действия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$r_{д,о}$ ($r'_{д,о}$) — предел действия при построении контрольных карт для контроля повторяемости в величинах (в относительных величинах);

L — число контрольных процедур;

$К_{ВП}$ — норматив контроля внутрилабораторной прецизионности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$К_П$ — норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

K_{Sc} — норматив контроля точечной оценки показателя правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

f — число степеней свободы;

l, j — текущий индекс;

d — число дефектных результатов контрольных процедур;

Ac — приемочное число;

Re — браковочное число;

N — объем партии результатов анализа рабочих проб;

$n_в$ — объем выборки;

γ^* — соотношение между показателем внутрилабораторной прецизионности результатов анализа и показателем повторяемости;

$\theta_{Лк}$ — оценка смещения результатов анализа в лаборатории, соответствующая реализуемой контрольной процедуре;

$\sigma_к$ — СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре.

4 Общие положения

4.1 В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025 любая испытательная лаборатория (в том числе применяющая методики количественного химического анализа) должна располагать процедурами управления качеством для того, чтобы контролировать достоверность проведенных испытаний (анализа). Основным элементом подтверждения достоверности результатов анализа является реализация в лаборатории процедур внутреннего контроля качества результатов анализа.

4.2 Целями внутреннего контроля качества результатов анализа являются обеспечение необходимой точности[1)] результатов текущего анализа, экспериментальное подтверждение силами самой лаборатории своей технической компетентности, а также обеспечение доверия к результатам анализа как внутри лаборатории, организации, в составе которой работает лаборатория, так и со стороны других организаций (потребителей продукции, которую анализирует лаборатория, контролирующих организаций и т. п.).

4.3 Необходимым этапом обеспечения качества результатов анализа является контроль наличия в лаборатории условий для проведения анализа. К факторам контроля относятся:

- технические и метрологические характеристики применяемого оборудования;
- сроки поверки (калибровки) СИ;
- сроки аттестации испытательного оборудования;
- условия хранения и сроки годности экземпляров СО;
- условия и сроки хранения реактивов, материалов, растворов, образцов проб;
- соответствие экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости;
- стабильность градуировочной характеристики;
- правила применения реактивов с истекшим сроком хранения;
- условия и правила отбора проб и их доставки (при необходимости);
- качество дистиллированной воды;
- уровень квалификации персонала;
- наличие условий для проведения контроля качества результатов анализа и т. п.

4.4 Внутренний контроль качества результатов анализа проводят для методик анализа с установленными показателями качества.

Показатели качества методики анализа могут быть представлены в НД на методику анализа в виде характеристики погрешности и ее составляющих или в виде расширенной неопределенности и ее составляющих (см. РМГ 61).

[1)] Обеспечение точности результатов анализа не ниже гарантируемой точности методики анализа, следовательно — требуемой точности анализа.

4.5 Организации и проведению внутреннего контроля качества результатов анализа должна предшествовать процедура подтверждения правильности использования методики анализа в лаборатории (с учетом ГОСТ ISO/IEC 17025).

4.5.1 При внедрении методик анализа в лаборатории должны быть установлены показатели качества результатов анализа и проведена проверка их соответствия показателям качества методик анализа.

Примечание — В связи с тем что для методик анализа, предназначенных для использования в одной лаборатории, показатель точности результатов анализа совпадает с показателем точности методики анализа, при внедрении методик установление показателей качества результатов анализа не проводят.

4.5.2 Показатели качества результатов анализа в виде характеристики погрешности и ее составляющих могут быть установлены с использованием алгоритмов, приведенных в приложении Б.

Оценивание показателей качества результатов анализа в виде расширенной неопределенности и ее составляющих может быть проведено с использованием алгоритмов, изложенных в РМГ 61, и с учетом приложения Б.

При организации эксперимента учитывают требования, приведенные в А.1—А.4 приложения А.

Фактически обеспечиваемые значения показателей качества результатов анализа оформляют протоколом по А.5 или по А.6 приложения А.

4.5.3 В случае невозможности или экономической нецелесообразности проведения в лаборатории эксперимента по или аналогично описанному в приложении Б при внедрении методики в лаборатории подтверждают, что результаты измерений получают с погрешностью (неопределенностью), не превышающей установленной в методике (например, аналогично [6]). В этом случае показатель точности результатов анализа принимают равным показателю точности методики анализа.

Примечание — В этой ситуации с целью уменьшения риска получения неудовлетворительных результатов рабочих измерений при внедрении методики анализа допустимо (в случае получения при внедрении методики статистических оценок показателей качества существенно меньше установленных в методике) определять показатели качества результатов анализа расчетным способом, умножая соответствующий показатель качества методики анализа на коэффициент, равный 0,84[1)].

По мере накопления информации в процессе внутреннего контроля расчетные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений.

4.6 Организация внутреннего контроля и расчет нормативов внутреннего контроля основаны на использовании показателей качества результатов анализа, обеспечиваемых в лаборатории при реализации методик анализа.

Исходя из положений ПМГ 96 показатели качества результатов анализа, нормативы контроля, а также статистические оценки показателей качества результатов анализа представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Для промежуточных результатов расчета рекомендуется сохранять третью значащую цифру. При записи окончательного результата третью значащую цифру округляют в большую сторону. Допускается показатели качества, нормативы контроля и статистические оценки показателей качества представлять числом, содержащим одну значащую цифру. В этом случае вторую значащую цифру округляют в большую сторону, если цифра последующего, неуказываемого младшего, разряда равна или больше пяти, или в меньшую сторону, если эта цифра меньше пяти.

Примечание — Организация внешнего контроля и расчет нормативов внешнего контроля, в том числе при проверке квалификации лаборатории посредством межлабораторных сличений (в РМГ 103 использован идентичный по содержанию термин «межлабораторные сравнительные испытания»), основаны на использовании показателей качества методик анализа.

4.7 Номенклатура и формы представления показателей качества методик анализа и соответствующих показателей качества результатов анализа при реализации методик в конкретной лаборатории — согласно таблицам 1 и 2.

[1)] В случае представления показателя точности методики анализа в виде характеристики погрешности, принимая за показатели качества результатов анализа соответствующие показатели качества методики анализа для доверительной вероятности $P = 0,90$ и исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа.

4.8 Для расчета нормативов контроля в формулах, приведенных в разделах 5—8, использованы показатели качества результатов анализа, представленные в виде характеристики погрешности и ее составляющих. Если показатели качества результатов анализа представляют в виде расширенной неопределенности и ее составляющих, то при расчете нормативов контроля вместо показателей качества, представленных в виде характеристики погрешности и ее составляющих, используют соответствующие точечные или интервальные оценки показателей качества, представленных в виде расширенной неопределенности и ее составляющих (см. таблицу 2). Например, вместо интервальной оценки показателя точности в виде характеристики погрешности $\Delta_Л$ используют интервальную оценку показателя точности в виде расширенной неопределенности $U_Л$, вместо точечной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности в виде составляющей характеристики погрешности $\sigma_{R_Л}$ — точечную оценку показателя внутрилабораторной прецизионности в виде составляющей показателя неопределенности $u_{R_Л}$ и т. п.

4.9 Если показатель точности методики анализа сформирован с использованием составляющих характеристики погрешности (бюджета неопределенности)[1)], не приведенных в таблицах 1 и 2, при внедрении методики и организации контроля качества результатов анализа определяют, какие составляющие характеристики погрешности (бюджета неопределенности) необходимо контролировать для обеспечения необходимой точности результатов анализа, и для этих составляющих (источников погрешности/неопределенности) устанавливают соответствующие показатели качества результатов анализа. При этом организация контроля этих составляющих может быть реализована в соответствии с процедурами, описанными в настоящих рекомендациях. Пример выбора контролируемых составляющих бюджета неопределенности приведен в приложении В.

Таблица 1 — Показатели качества методики анализа и показатели качества результатов анализа (при реализации методики анализа в конкретной лаборатории) в виде характеристики погрешности и ее составляющих

Показатель качества методики анализа (по РМГ 61)	Показатель качества результатов анализа
Показатель точности методики анализа — значение приписанной характеристики погрешности методики анализа:	Показатель точности результатов анализа — значение характеристики погрешности результатов анализа:
Интервальная оценка	
границы ($\Delta_н$, $\Delta_в$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P, или $\pm\Delta$, P, при $\Delta = \lvert\Delta_н\rvert = \Delta_в = z\sigma(\Delta)$	границы ($\Delta_{л,н}$, $\Delta_{л,в}$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P, или $\pm\Delta_Л$, P, при $\Delta_Л = \lvert\Delta_{л,н}\rvert = \Delta_{л,в} = z\sigma(\Delta_Л)$, где z — квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P
Точечная оценка	
$\sigma(\Delta)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих методику	$\sigma(\Delta_Л)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики
Показатель правильности методики анализа — значение приписанной характеристики систематической погрешности методики анализа:	Показатель правильности результатов анализа — значение характеристики систематической погрешности лаборатории:
Интервальная оценка	
границы ($\Delta_{с,н}$, $\Delta_{с,в}$), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P, или $\pm\Delta_с$, P, при $\Delta_с = \lvert\Delta_{с,н}\rvert = \Delta_{с,в} = z\sigma(\Delta_с)$	границы ($\Delta_{с_Л,н}$, $\Delta_{с_Л,в}$), в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P, или $\pm\Delta_{с_Л}$, P, при $\Delta_{с_Л} = \lvert\Delta_{с_Л,н}\rvert = \Delta_{с_Л,в} = z\sigma_{с_Л}$

1) Например, погрешность (неопределенность) градуировочной характеристики.

Окончание таблицы 1

Показатель качества методики анализа (по РМГ 61)	Показатель качества результатов анализа
Точечная оценка	
$\sigma(\Delta_c)$ — СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа	$\sigma_{c_л}$ — СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории
Показатель повторяемости методики анализа — значение приписанной характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости:	Показатель повторяемости результатов анализа — значение характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в отдельной лаборатории:
Интервальная оценка	
предел повторяемости — r_n для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа	предел повторяемости — $r_{n_л}$ для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории
Точечная оценка	
σ_r — СКО результатов единичного анализа, полученных по методике в лабораториях в условиях повторяемости	$\sigma_{r_л}$ — СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в конкретной лаборатории Примечание — При условии доказательства при внедрении методики, что $\sigma_{r_л} \le \sigma_r$, допустимо принять: $\sigma_{r_л} = \sigma_r$; $r_{n_л} = r_n$.
Показатель воспроизводимости методики анализа — значение приписанной характеристики случайной погрешности результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости:	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа — значение характеристики случайной погрешности результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности:
Интервальная оценка	
предел воспроизводимости — R (для двух результатов анализа);	предел внутрилабораторной прецизионности — $R_л$ (для двух результатов анализа);
Точечная оценка	
σ_R — СКО всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости	$\sigma_{R_л}$ — СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории

Примечания

1 Если в НД на методику анализа установлена процедура введения в результат анализа поправки на смещение, то при внутреннем контроле используют «исправленные» результаты анализа и соответствующие им показатели качества.

2 Показатели точности и правильности могут быть установлены с учетом значения смещения в случае значимости последнего (учет значимого смещения при оценивании показателей точности и правильности может быть проведен, например, в соответствии с РМГ 61, раздел 5). В настоящих рекомендациях предполагается, что интервальные оценки показателей правильности и точности установлены в виде симметричного относительно нуля интервала.

3 Показатель точности может быть сформирован с использованием не только приведенных в настоящей таблице показателей, но и других составляющих характеристики погрешности.

Таблица 2 — Показатели качества методики анализа и показатели качества результатов анализа (при реализации методики анализа в конкретной лаборатории) в виде расширенной неопределенности и ее составляющих

Показатель качества методики анализа (по РМГ 61)	Показатель качества результатов анализа
Показатель точности методики анализа — значение неопределенности методики анализа:	Показатель точности результатов анализа — значение неопределенности результатов анализа:
Интервальная оценка	
расширенная неопределенность U, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике $U = k_{(p)} u_c$	расширенная неопределенность $U_л$, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, в конкретной лаборатории $U_л = k_{(p)} u_{c_л}$, где $k_{(p)}$ — коэффициент охвата
Точечная оценка	
u_c — суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике	$u_{c_л}$ — суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики
Показатель правильности методики анализа — значение неопределенности смещения методики анализа:	Показатель правильности результатов анализа — значение неопределенности смещения лаборатории:
Интервальная оценка	
расширенная неопределенность значения смещения $U(\hat{\theta})$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике $U(\hat{\theta}) = k_{(p)}u(\hat{\theta})$	расширенная неопределенность значения смещения $U(\hat{\theta}_л)$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики $U(\hat{\theta}_л) = k_{(p)}u(\hat{\theta}_л)$
Точечная оценка	
стандартная неопределенность значения смещения $u(\hat{\theta})$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике	стандартная неопределенность значения смещения $u(\hat{\theta}_л)$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики
Показатель повторяемости методики анализа — значение неопределенности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости:	Показатель повторяемости результатов анализа — значение неопределенности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в отдельной лаборатории:
Интервальная оценка	
предел повторяемости — r_n для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа	предел повторяемости — $r_{n_л}$ для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории
Точечная оценка	
стандартная неопределенность — u_r, характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости	стандартная неопределенность — $u_{r_л}$, характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости в конкретной лаборатории. Примечание — При условии доказательства при внедрении методики, что $u_{r_л} \le u_r$, допустимо принять: $u_{r_л} = u_r$; $r_{n_л} = r_n$
Показатель воспроизводимости методики анализа — значение неопределенности результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости:	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа — значение неопределенности результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности:

Окончание таблицы 2

Показатель качества методики анализа (по РМГ 61)	Показатель качества результатов анализа
Интервальная оценка	
предел воспроизводимости — R (для двух результатов анализа)	предел внутрилабораторной прецизионности — $R_л$ (для двух результатов анализа)
Точечная оценка	
стандартная неопределенность — U_R, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости	стандартная неопределенность — $U_{R_л}$, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории

Примечания

1 Если в НД на методику анализа установлена процедура введения в результат анализа поправки на смещение, то при внутреннем контроле используют «исправленные» результаты анализа и соответствующие им показатели качества.

2 Показатели точности и правильности могут быть установлены с учетом значения смещения в случае значимости последнего (учет значимого смещения при оценивании показателей точности и правильности может быть проведен, например, в соответствии с РМГ 61, раздел 5). В настоящих рекомендациях предполагается, что интервальные оценки показателей правильности и точности установлены в виде симметричного относительно нуля интервала.

3 Показатель точности может быть сформирован с использованием не только приведенных в настоящей таблице показателей, но и других составляющих бюджета неопределенности.

4.10 Внутренний контроль качества результатов анализа в лаборатории реализуют на регулярной основе.

В лаборатории должно быть назначено лицо, ответственное за организацию и проведение внутреннего контроля качества результатов анализа. Допускают возложение указанных функций на управляющего по качеству лаборатории, который несет ответственность за внедрение системы качества лаборатории и ее постоянное функционирование.

4.11 Элементами системы внутреннего контроля являются:

- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализа.

Примечание — Возможен контроль не всей процедуры анализа, а значимых составляющих характеристики погрешности (бюджета неопределенности).

4.12 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет исполнитель анализа с целью проверить готовность лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативно оценить качество результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.

Примечание — Оперативный контроль процедуры анализа может организовать ответственный за контроль качества результатов анализа.

4.13 Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

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

2) при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб на основе числа результатов параллельных определений большего, чем предусмотрено методикой анализа (в соответствии с процедурой, описанной в разделе 5, [5], [7]).

Оперативный контроль процедуры анализа может быть реализован с каждой серией рабочих проб (при наличии достаточного парка СО и установившейся традиции организации контроля, например при анализе черных металлов, сплавов).

4.14 Проведение оперативного контроля процедуры анализа в 1) и 2) случаях предупреждает появление неудовлетворительных результатов рабочих измерений и не носит плановый характер.

Примечание — В этом случае оперативный контроль процедуры анализа должен быть дополнен контролем стабильности результатов анализа.

4.15 Проведение оперативного контроля процедуры анализа в случае 3) позволяет проводить практически 100 %-ный контроль качества результатов рабочих измерений (оценку качества результатов анализа рабочих проб соответствующей серии) и не допустить выдачу неудовлетворительных результатов рабочих измерений[1]. Проведение такого контроля носит плановый характер.

Примечания

1 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 по 4.17 (результаты контрольных измерений, полученные при повторной реализации контрольных процедур по 5.5—5.10, использованию не подлежат).

2 Использование результатов контрольных измерений, выполняемых одновременно с каждой серией рабочих проб, позволяет осуществлять при контроле стабильности результатов анализа с применением контрольных карт оперативное управление качеством анализа (применяя установленные при работе с контрольными картами правила рассмотрения возникающих ситуаций).

4.16 Контроль стабильности результатов анализа проводят в целях подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

4.17 Контроль стабильности результатов анализа может предусматривать следующие формы:

1) контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, реализуемый путем контроля и поддержания на требуемом уровне:

- погрешности (неопределенности) результатов анализа[2],
- внутрилабораторной прецизионности[3],
- повторяемости результатов параллельных определений;

2) периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа;

3) выборочный статистический контроль (по альтернативному признаку) внутрилабораторной прецизионности, точности результатов анализа, полученных за определенный период времени.

При организации контроля стабильности выбирают в зависимости от организации работ в лаборатории применительно к каждой процедуре анализа одну из форм контроля стабильности.

4.18 Посредством использования данных, полученных при контроле стабильности результатов анализа, могут быть установлены значения показателей внутрилабораторной прецизионности, правильности, точности результатов анализа, фактически обеспечиваемые в лаборатории, и проведено их сопоставление с ранее установленными значениями.

Примечание — Если имеется информация о наличии значимых дополнительных факторов, влияющих на значение показателей качества результатов анализа, но не учитываемых при проведении контроля стабильности результатов анализа, например информация о неадекватности используемых ОК объекту анализа, неоднородности объекта анализа по сравнению с ОК, то необходимо оценку степени влияния таких факторов проводить с помощью отдельных экспериментов или с использованием априорной информации и расчет показателей качества выполнять с учетом результатов проведенной оценки.

4.19 Внутренний контроль всех видов основан на информации, получаемой в процессе реализации контрольных процедур — процедур получения оценок погрешности (неопределенности) или ее составляющих с использованием контрольных измерений (определений), выполненных с применением средств контроля.

Выводы о качестве результатов анализа, получаемых 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.

---

[1] В этом случае, если при оперативном контроле процедуры анализа используют ОК, адекватные анализируемым пробам, контроль стабильности результатов анализа допустимо не проводить.

[2] Если результат анализа представляет собой среднее значение из результатов единичного анализа, то понятие «контроль погрешности результатов анализа» идентично понятию «контроль систематической погрешности результатов единичного анализа» по [5].

[3] Допустимо контроль внутрилабораторной прецизионности осуществлять путем контроля промежуточной прецизионности для всех факторов (время, исполнитель, экземпляр СИ и т. п.), формирующих внутрилабораторную прецизионность.

4.20 Требования к проведению контрольных измерений (определений) аналогичны требованиям к проведению анализа рабочих проб, установленным в НД на методики анализа.

Примечание — Если принято решение о проведении контроля не всей процедуры измерений, а ее частей (части), контрольные измерения (определения) проводят применительно к этим частям (этой части) процедуры измерений.

4.21 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- ОК: СО по ГОСТ 8.315 или АС по РМГ 60;
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении, с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, анализируемые с использованием разных навесок (аликвот);
- контрольные пробы (однородные, стабильные и адекватные по составу рабочим пробам);
- рабочие пробы стабильного состава (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 характеристиками.

Если оперативный контроль процедуры анализа организует ответственный за контроль качества результатов анализа, то средства контроля выдают исполнителям в шифрованном виде.

При проведении контроля стабильности результатов анализа средства контроля выдают исполнителям в шифрованном виде[1)]. Средства контроля при этом, по возможности, шифруют как обычные рабочие пробы.

4.22 Алгоритм проведения отдельно взятой контрольной процедуры выбирают с учетом:

- контролируемого показателя качества результатов анализа (показателя повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности результатов анализа);
- наличия средств контроля;
- специфики метода анализа.

4.23 В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают: при контроле повторяемости — выполнение n параллельных (контрольных) определений одной пробы; при контроле внутрилабораторной прецизионности — выполнение основного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности; при контроле точности результатов анализа — выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля: ОК; рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы, разбавленной рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы; рабочей пробы, проанализированной с использованием разных навесок (аликвот); рабочей пробы, проанализированной с использованием разных методик анализа (контролируемой и контрольной методики — другой методики анализа с установленными показателями качества).

4.24 На основе результатов контрольных измерений (определений) рассчитывают результат контрольной процедуры — статистическую оценку показателя качества результатов анализа, полученную на основе результатов контрольных измерений (определений), выполненных при реализации отдельно взятой контрольной процедуры, в соответствии с выбранным алгоритмом оперативного контроля процедуры анализа.

Результат контрольной процедуры сравнивают с соответствующим нормативом контроля (см. раздел 5).

4.25 Оперативный контроль процедуры анализа проводят на основе оценки погрешности (неопределенности) при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа приведены в разделе 5.

Примечания

1 При необходимости оперативной проверки расхождения результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, проводят контроль внутрилабораторной прецизионности результатов анализа. Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности приведен в 5.13.

[1)] Допускают использование для контроля нешифрованных средств контроля, если применяемая в лаборатории методика анализа полностью автоматизирована.

2 Если методика анализа предусматривает получение результата анализа на основе результатов параллельных определений, при проведении рабочих измерений проводят проверку приемлемости результатов параллельных определений в соответствии с текстом НД на методику анализа, [5], [7], а получение результатов контрольных измерений осуществляют в соответствии с 5.11.

3 В некоторых случаях оперативный контроль повторяемости целесообразно проводить для методик, в которых установлено, что результат единичного определения является результатом анализа.

4.26 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт является визуальным средством наблюдения за динамикой изменений показателей качества результатов анализа, последующего установления причин этого изменения и оперативного управления качеством анализа на основе установленных при работе с контрольными картами правил рассмотрения возникающих ситуаций.

Примечание — Анализ данных контрольных карт позволяет проводить как корректирующие, так и предупреждающие мероприятия (по ГОСТ ISO/IEC 17025), позволяющие обеспечивать получение результатов рабочих измерений с необходимой точностью.

4.27 Информация о статистических оценках показателей качества результатов анализа, получаемая при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, позволяет провести достоверную оценку показателей правильности, внутрилабораторной прецизионности и точности результатов анализа[1)].

4.28 Процедуры контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт и оценки на основе получаемой информации показателей качества результатов анализа приведены в разделе 6.

4.29 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, проводимых в течение контролируемого периода.

4.30 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа применяют при эпизодичности контроля объектов[2)].

Примечание — К периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа допустимо также переходить, если с использованием других форм контроля стабильности регулярно получают удовлетворительные результаты контроля.

4.31 Процедуры контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа[3)] приведены в разделе 7.

4.32 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля (ВСК) качества результатов анализа по альтернативному признаку является средством проверки качества результатов анализа рабочих проб, полученных за определенный период времени (далее — контролируемый период)[4)].

4.33 Алгоритм ВСК по альтернативному признаку[5)] приведен в разделе 8.

4.34 Если оперативный контроль процедуры анализа проводят с каждой серией рабочих проб, то для обоснованных выводов о качестве результатов анализа, получаемых в лаборатории, допустимо при организации контроля стабильности результатов анализа ограничиться проведением контроля стабильности внутрилабораторной прецизионности результатов анализа на рабочих пробах с использованием контрольных карт Шухарта или ВСК по альтернативному признаку.

4.35 Оцененные в процессе контроля стабильности показатели качества результатов анализа, принимаемые за основу при расчете нормативов внутреннего контроля на последующий период кон-

---

1) См. примечание к 4.18.

2) В этом случае контролируемый период определяют периодом получения результатов рабочих измерений.

3) Следует иметь в виду, что выводы о качестве результатов измерений с использованием этой формы контроля делают по окончании контролируемого периода.

4) Контролируемый период может быть определен следующим образом: установленными периодами отчетности, графиками плановых проверок деятельности лаборатории контролирующими органами, периодом времени, необходимым для анализа партии рабочих проб, подлежащей оценке (приемке или забракованию) по результатам контроля, и т. п.

5) Следует иметь в виду, что выводы о качестве результатов измерений с использованием этой формы контроля делают по окончании контролируемого периода.

троля, оформляют протоколом по А.5 или по А.6 приложения А. При этом ранее действовавший протокол аннулируют.

4.36 Организация и проведение работ по контролю стабильности результатов анализа, а также по оперативному контролю процедуры анализа в том случае, если последний проводят с каждой серией рабочих проб, подлежат планированию и включению в перечень плановых работ лаборатории.

4.36.1 При планировании работ по внутреннему контролю результатов анализа разрабатывают и утверждают в порядке, определенном в лаборатории, программу (план) внутреннего контроля.

Программа (план) внутреннего контроля должна отражать:

- используемые в лаборатории формы, алгоритмы контроля качества результатов анализа применительно к контролируемым объектам и определяемым компонентам, диапазонам анализа рабочих проб, с учетом реализуемых методик анализа;
- принятые алгоритмы проведения контрольных процедур;
- используемые средства контроля.

Программу (план) внутреннего контроля целесообразно составлять ежегодно.

Примечания

1 При планировании контроля подлежат учету алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа, периодичность проведения контрольных измерений, если они установлены в НД на методику анализа.

2 При изменении плана проведения рабочих измерений программа контроля может быть скорректирована в установленном в лаборатории порядке.

4.36.2 Внутренний контроль качества результатов анализа проводят применительно ко всем процедурам измерений, применяемым в лаборатории.

Примечание — Если НД 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 применяемой в лаборатории процедуры.

4.36.3 Если в соответствии с одной процедурой анализа предусмотрено определение нескольких компонентов с использованием одного СИ, то допустимо проведение внутреннего контроля качества результатов анализа применительно к одному-двум выбранным компонентам (компоненты по которым будет вестись контроль качества результатов анализа выбирают с учетом следующих параметров):

- компонент с максимальным значением показателя точности результатов анализа для соответствующего диапазона измерений;
- наиболее плохо определяющийся компонент (например, при хроматографическом анализе, компонент, элюирующийся в конце хроматограммы или один из неполностью разделяемых компонентов при регламентированных в методике условиях разделения).

Примечание — При планировании работ по организации контроля в этом случае целесообразна периодическая смена контролируемых компонентов.

4.36.4 Если в течение года проводят разовые измерения применительно к конкретным процедурам анализа, то для этих методик контроль стабильности результатов анализа не выполняют. В этом случае осуществляют оперативный контроль процедуры анализа параллельно с каждым рабочим измерением.

4.37 Результаты контрольных измерений подлежат включению в рабочие журналы исполнителей наряду с рабочими измерениями.

4.38 Результаты оперативного контроля, контроля стабильности результатов анализа и выводы по результатам контроля отражают в соответствующих журналах контроля.

Примечания

1 Допустимо журналы контроля оформлять в электронном виде при наличии системы допуска и защиты информации, отраженной в руководстве по качеству лаборатории.

2 Для ведения журналов оперативного контроля, контроля стабильности (с расчетом результатов контроля) и построения контрольных карт Шухарта целесообразно использовать компьютерные лабораторно-информационные системы, разработанные по [8], прошедшие тестирование либо аттестацию по [9].

4.39 Процедуры организации, алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа, процедуры организации, используемые элементы, формы и алгоритмы проведения внутреннего

контроля являются составной частью системы качества лаборатории, документально оформляемой в виде руководства по качеству лаборатории с учетом требований ГОСТ ISO/IEC 17025.

Примечания

1 Допустимо процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при внедрении методики и при ее реализации в лаборатории оформлять отдельной инструкцией (или другим внутренним документом лаборатории) с соответствующей ссылкой на нее в руководстве по качеству лаборатории.

2 Допустимо процедуры организации и алгоритмы проведения внутреннего контроля оформлять отдельной инструкцией с соответствующей ссылкой на нее в руководстве по качеству лаборатории.

4.40 Внедрение в лаборатории внутреннего контроля, обеспечивающего стабильность результатов анализа, позволяет в протоколах анализа, выдаваемых лабораторией[1)], использовать рекомендованную в РМГ 61, 4.20 форму представления результатов анализа

$$\overline{X} \pm \Delta_{л} \text{ либо } \overline{X} \pm U_{л},$$

где $\overline{X}$ — результат анализа;

$\pm \Delta_{л}$ ($\pm U_{л}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и закрепленное протоколом по А.5 (А.6) приложения А.

5 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

5.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе оценки показателя точности результатов анализа при реализации отдельно взятой контрольной процедуры и сравнения полученной оценки (результата контрольной процедуры) с установленным нормативом контроля. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости — подготавливает) средства контроля.

Примечание — Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по указанию ответственного за внутренний контроль, при этом последний предоставляет средства контроля.

5.2 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- выбор контрольной процедуры (если алгоритм оперативного контроля процедуры анализа не установлен 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).

5.3 Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, метода варьирования навески, контрольной методики анализа.

Примечание — При оперативной проверке расхождения результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, используют метод повторного анализа идентичных рабочих проб.

5.4 Рекомендации по выбору контрольной процедуры для контроля точности результатов анализа

5.4.1 Использование КПКТ с применением ОК наиболее предпочтительно, так как позволяет исполнителю оценить выполнение процедуры анализа в целом. КПКТ применяют при наличии ОК либо возможности и экономической целесообразности их создания в лаборатории для осуществления процедур внутреннего контроля качества результатов анализа.

5.4.2 КПКТ с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками и разбавленных проб, адекватных

[1)] Если НД на методику анализа предусматривает соответствующую форму предоставления результатов анализа.

анализируемым пробам, и при отсутствии возможности по условиям методики анализа или экономической нецелесообразности применять другие способы контроля точности.

Примечания

1 Допускают применение только метода добавок (только метода разбавления пробы), если установлена (например, по результатам оценки показателя точности результатов анализа при реализации методики в лаборатории, на основе архивных данных) незначительность смещения (точечной оценки показателя правильности результатов анализа) на фоне показателя внутрилабораторной прецизионности.

2 Накопление информации по результатам применения метода добавок совместно с методом разбавления пробы может позволить перейти только на метод добавок либо только на метод разбавления пробы.

3 При невозможности введения добавок в пробу и/или ее разбавления может быть применен метод варьирования навесок, который по сути является методом разбавления пробы в отсутствии разбавляющего вещества.

5.4.3 КПКТ с применением контрольной методики анализа используют при наличии в лаборатории другой хорошо опробованной 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.

5.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением образцов для контроля

5.5.1 Контрольная процедура для контроля точности с применением образцов для контроля

5.5.1.1 ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность/неопределенность). Погрешность (неопределенность) аттестованного значения ОК — не более одной трети от значения показателя точности результатов анализа.

5.5.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения[1)] аттестованной характеристики образца для контроля $\overline{X}$ и сравнивают его с аттестованным значением C.

5.5.1.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X} - C. \quad (1)$$

5.5.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л, \quad (2)$$

где $\pm \Delta_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее аттестованному значению ОК.

5.5.3 Реализация решающего правила контроля

5.5.3.1 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля.

5.5.3.2 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \le К, \quad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

5.5.3.3 Пример оперативного контроля процедуры анализа с применением ОК (для того случая, когда показатели качества результатов анализа установлены в виде расширенной неопределенности и ее составляющих) приведен в Д.1 приложения Д.

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

5.6 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

5.6.1 Контрольная процедура для контроля точности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

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

5.6.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений[1] содержания компонента в трех контрольных образцах:

- в рабочей пробе — $\overline{X}$;
- в рабочей пробе, разбавленной в η раз, — $\overline{X}'$;
- в рабочей пробе, разбавленной в η раз с введенной добавкой $C_д$ определяемого компонента, — $\overline{X}''$.

Значения добавки $C_д$ и коэффициента разбавления η удовлетворяют условиям:

$$\overline{X} - \frac{\overline{X}}{\eta} > (\Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}), \quad (4)$$

$$C_д > \Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}} + \Delta_{л,\left(\frac{\overline{X}}{\eta} + C_д\right)}, \quad (5)$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}$, $\pm\Delta_{л,\left(\frac{\overline{X}}{\eta} + C_д\right)}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе, расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе с добавкой).

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе, разбавленной рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе с добавкой, то значения коэффициента разбавления и добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 3.

Рекомендации по определению массы (объема) вещества (материала) добавки приведены в приложении Е.

Таблица 3 — Рекомендуемые значения коэффициента разбавления и добавки в зависимости от показателя точности результатов анализа[2]

Показатель точности результатов анализа, интервальная оценка $\delta_л$, % относит.	Коэффициент разбавления (изменения навески) η, не менее	Значение добавки, % от содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки), не менее
10	1,2	22
20	1,5	50
30	1,9	86
40	2,3	130
50	3	200

[1] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

[2] При $\delta_л$ > 50 % метод контроля не рекомендуется к применению.

5.6.1.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\,\overline{X}' - \overline{X} - C_д. \quad (6)$$

Примечание — В частном случае, при $\eta = 2$, $К_к = \overline{X}'' + \overline{X}' - \overline{X} - C_д$. (7)

5.6.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}''}^2 + (\eta-1)^2\Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2}, \quad (8)$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}''}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$, $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа,соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе).

Примечание — В частном случае, если $\Delta_{л,\overline{X}''} = \Delta_{л,\overline{X}'} = \Delta_{л,\overline{X}} = \Delta_л$ и $\eta = 2$

$$К = \Delta_л\sqrt{3} = 1{,}73\,\Delta_л. \quad (9)$$

5.6.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

5.7 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода добавок

5.7.1 Контрольная процедура для контроля точности с применением метода добавок

5.7.1.1 При применении метода добавок погрешности (неопределенности), обусловленные операциями введения добавок, а также погрешности (неопределенности) СИ, используемых для введения добавок, не являются статистически значимой частью погрешности (неопределенности) результатов измерений содержания компонента[1)].

5.7.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений[2)] содержания определяемого компонента в рабочей пробе — $\overline{X}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой — $\overline{X}'$.

Значение добавки $C_д$ удовлетворяет условию

$$C_д > \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л\left(\overline{X}+C_д\right)}, \quad (10)$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л\left(\overline{X}+C_д\right)}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в пробе с добавкой).

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой, то значения добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 3.

Рекомендации по определению массы (объема) вещества (материала) добавки приведены в приложении Е.

---

1) Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (на уровне предела обнаружения 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 $C_д$ и использовать алгоритм контроля по 5.5 ($К_к = \overline{X} - C_д$; $К = \Delta C_д$, где $\overline{X}$ — результат анализа пробы с добавкой, $\Delta C_д$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее значению добавки).

2) За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

5.7.1.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д. \quad (11)$$

5.7.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2}, \quad (12)$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}}$) — значение показателя точности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе).

Примечание — В частном случае, если $\Delta_{л,\overline{X}'} = \Delta_{л,\overline{X}} = \Delta_л$,

$$К = \Delta_л\sqrt{2} = 1{,}41\,\Delta_л. \quad (13)$$

5.7.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

5.8 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода разбавления пробы

5.8.1 Контрольная процедура для контроля точности с применением метода разбавления пробы

5.8.1.1 При применении метода разбавления пробы погрешности (неопределенности), обусловленные операциями разбавления, а также погрешности (неопределенности) СИ, используемых для разбавления, не являются статистически значимой частью погрешности (неопределенности) результатов измерений содержания компонента.

5.8.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений[1)] содержания определяемого компонента в рабочей пробе — $\overline{X}$ и в рабочей пробе, разбавленной в η раз, — $\overline{X}'$.

Значение коэффициента разбавления η удовлетворяет условию

$$\overline{X} - \frac{\overline{X}}{\eta} > (\Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}), \quad (14)$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе).

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе, то значения коэффициента разбавления могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 3.

5.8.1.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \eta\,\overline{X}' - \overline{X}. \quad (15)$$

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

5.8.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{л,\bar{X}'}^2 + \Delta_{л,\bar{X}}^2}, \quad (16)$$

где $\pm \Delta_{л,\bar{X}'}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{X}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе).

Примечание — В частном случае, если $\Delta_{л,\bar{X}'} = \Delta_{л,\bar{X}} = \Delta_л$ и $\eta = 2$,

$$K = \Delta_л\sqrt{5} = 2{,}24\,\Delta_л. \quad (17)$$

5.8.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

5.9 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода варьирования навески

5.9.1 Контрольная процедура для контроля точности с применением метода варьирования навески[1)]

5.9.1.1 При применении метода варьирования навески осуществляется изменение навески пробы по сравнению с рекомендуемой методикой анализа. Метод применим, если при изменении навески масса определяемого компонента в пробе соответствует диапазону измерений по контролируемой методике.

Примечание — Метод может быть применен в случае варьирования объема пробы, при этом предъявляют аналогичные требования к отношению объема пробы и измененного объема пробы.

5.9.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений содержания определяемого компонента в рабочей пробе массой $m_{проб}$ ($\bar{X}$) и содержания определяемого компонента в рабочей пробе с измененной навеской массой $m'_{проб}$ ($\bar{X}'$), при этом $m'_{проб}$ должна быть меньше $m_{проб}$.

Коэффициент изменения навески η рассчитывают по формуле

$$\eta = m_{проб}/m'_{проб}. \quad (18)$$

Значение коэффициента изменения навески η удовлетворяет условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\frac{\bar{X}}{\eta}}), \quad (19)$$

где $\pm \Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm \Delta_{л,\frac{\bar{X}}{\eta}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и в рабочей пробе с массой определяемого компонента, соответствующего измененной навеске.

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и пробе с содержанием компонента — $\frac{\bar{X}}{\eta}$, то значения коэффициента изменения навески η могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 3.

[1)] Приведенный алгоритм не относится к результатам измерений, выраженным в единицах массы, количества вещества.

5.9.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X}, \quad (20)$$

где $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе с измененной навеской;

$\overline{X}$ — результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе.

5.9.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}}^2 + \Delta_{л,\overline{X}'}^2}, \quad (21)$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, установленное в лаборатории при реализации методики и соответствующее содержанию определяемого компонента в рабочей пробе (в рабочей пробе с измененной навеской).

Примечание — Так как содержание определяемого компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с измененной навеской совпадает, целесообразно норматив контроля рассчитывать по формуле

$$K = 1{,}41\,\Delta_{л,\overline{X}}. \quad (22)$$

5.9.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

5.10 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением контрольной методики анализа

5.10.1 Контрольная процедура для контроля точности с применением контрольной методики анализа[1)]

5.10.1.1 При использовании КПКТ с применением контрольной методики соблюдают следующие условия:

1) диапазоны действия контролируемой и контрольной методик соответствуют диапазону содержаний определяемого компонента в рабочих пробах, анализируемых в лаборатории;

2) принцип измерений, положенный в основу контрольной методики, должен отличаться от принципа измерений, положенного в основу контролируемой методики;

3) для контрольной методики установлены значения показателя точности результатов анализа при ее реализации в лаборатории;

4) показатель точности результатов анализа, получаемых по контрольной методике, формируется за счет показателя внутрилабораторной прецизионности, который, в свою очередь, не превышает показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, получаемых по контролируемой методике;

5) результаты анализа, получаемые по контрольной методике, соответствуют требованиям внутреннего контроля;

6) интервальные оценки показателей точности результатов анализа для контрольной и контролируемой методик должны быть установлены при одном уровне доверительной вероятности.

5.10.1.2 При реализации контрольной процедуры получают в одинаковых условиях результаты контрольных измерений[2)] $\overline{X}$ и $\overline{X}_к$ одной и той же пробы по контролируемой и контрольной методикам анализа соответственно.

5.10.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X} - \overline{X}_к. \quad (23)$$

[1)] Аналогичный алгоритм может быть реализован при сравнении результатов измерений одной пробы, полученных в разных лабораториях с применением разных методик.

[2)] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

5.10.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\bar{x}}^2 + \Delta_{л,\bar{x}_к}^2}, \quad (24)$$

где $\pm\ \Delta_{л,\bar{x}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{x}_к}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа при реализации контрольной (контролируемой) методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе.

Примечание — В частном случае, если $\Delta_{л,\bar{x}} = \Delta_{л,\bar{x}_к} = \Delta_л$,

$$K = \Delta_л\sqrt{2} = 1{,}41\,\Delta_л. \quad (25)$$

5.10.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

5.11 Получение результатов контрольных измерений при оперативном контроле процедуры анализа

5.11.1 Результаты контрольных измерений получают на основе результатов контроля повторяемости результатов контрольных определений, если НД на методику анализа предусмотрены параллельные определения для получения результата анализа.

Примечания — Возможна ситуация, когда:

- характеристика повторяемости в методике анализа установлена для части процедуры измерений;
- в НД на методику анализа не предусмотрены параллельные определения для получения результата анализа.

В этом случае, если характеристика повторяемости части процедуры измерений выбрана в соответствии с 4.9 контролируемой составляющей характеристики погрешности (бюджета неопределенности) измерений, то для ее контроля может быть использован алгоритм настоящего пункта.

5.11.2 При реализации алгоритмов оперативного контроля процедуры анализа по 5.5—5.10 контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов контрольных измерений, получаемых в соответствии с методикой анализа[1)].

5.11.3 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, с пределом повторяемости r_n.

5.11.4 За результат контрольного измерения принимают среднее из результатов n контрольных определений, если выполнено условие

$$r_к = X_{max} - X_{min} \le r_n. \quad (26)$$

5.11.5 Предел повторяемости, если он не установлен в методике анализа, может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q\,(P,n)\,\sigma_r, \quad (27)$$

где $Q\,(P,n)$ — коэффициент, зависящий от числа контрольных определений n и доверительной вероятности P. Значения коэффициента для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведены в таблице 4;

σ_r — значение точечной оценки показателя повторяемости методики анализа, заданное НД на методику анализа и соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений.

[1)] Контроль повторяемости проводят также для каждого из результатов контрольных измерений, получаемых в соответствии с методикой анализа, при реализации контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры анализа или ВСК (см. разделы 7 и 8).

Таблица 4 — Значения коэффициента $Q(P,n)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$

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

5.11.6 Если условие по 5.11.4 не выполнено, процедуру контроля по 5.11.3—5.11.5 повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

5.12 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в приложении Ж (применительно к реализуемым контрольным процедурам)

5.13 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

5.13.1 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа реализуют в тех случаях, когда возникает необходимость оперативной проверки расхождения результатов измерений, полученных в разных условиях (например, в случае выхода исполнителя анализа на работу после длительного перерыва и т. п.), в то же время реализация алгоритма оперативного контроля процедуры анализа признана нецелесообразной. При этом результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности, варьируя все факторы (время проведения анализа, средство измерений и т. п.), изменяющиеся в лаборатории при проведении анализа.

5.13.2 При реализации контрольной процедуры получают два результата контрольных измерений[1)] $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ одной и той же пробы (или ОК) в условиях внутрилабораторной прецизионности.

5.13.3 Рассчитывают результат контрольной процедуры $R_к$ по формуле

$$R_к = |\overline{X}_1 - \overline{X}_2|. \quad (28)$$

5.13.4 Норматив контроля (предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$) может быть рассчитан по формуле

$$R_л = Q(0,95,2)\,\sigma_{R_л} = 2,77\,\sigma_{R_л}, \quad (29)$$

где $\sigma_{R_л}$ — значение точечной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднеарифметическое значение $\overline{\overline{X}}\left(\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}\right)$ результатов контрольных измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, используемых для получения результата контрольной процедуры $R_к$.

5.13.5 Реализация решающего правила контроля

5.13.5.1 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля.

5.13.5.2 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|R_к| \le R_л, \quad (30)$$

внутрилабораторную прецизионность результатов анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении данного условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

5.13.6 Формы регистрации результатов контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа аналогичны формам регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа.

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

6 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

6.1 Общие представления

6.1.1 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт представляет собой графический способ контроля показателей качества результатов анализа.

6.1.2 В целях обеспечения стабильности результатов анализа и принятия оперативных мер по управлению процессом анализа одновременно и регулярно строят контрольные карты для контроля показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности результатов анализа.

6.1.3 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 (с учетом принятых значений неопределенности оценок этих показателей[1)] согласно приложениям И, К);
- временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур (далее — временной диапазон), устанавливаемый с учетом: длительности процесса выполнения анализа, стоимости анализа, взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб, анализируемых за определенный период времени.

Примечания

1 При установлении временного диапазона могут быть использованы рекомендации по выбору числа контрольных процедур, реализуемых в течение месяца, в зависимости от объема анализируемых проб (в соответствии с таблицей 5).

2 При выполнении контрольных измерений с каждой серией рабочих проб допустимо откладывать на контрольной карте результаты контрольных процедур в привязке к однотипным условиям проведения анализа [например, один результат контрольной процедуры, выбранный случайным образом из числа полученных за рабочий день (ряд смен), если в течение рабочего дня (ряда смен) условия проведения анализа приняты стабильными]. При этом временной диапазон определяют исходя из числа результатов контрольных процедур, откладываемых на контрольной карте.

Таблица 5 — Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

Число анализируемых рабочих проб за месяц	Число контрольных процедур, не менее	Число анализируемых рабочих проб за месяц	Число контрольных процедур, не менее
Не более 10	2	От 101 до 200	10
От 11 до 20	3	От 201 до 500	12
От 21 до 50	4	Св. 500	15
От 51 до 100	7	—	—

6.1.4 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 использовать контрольные карты Шухарта, для контроля точности — контрольные карты Шухарта или контрольные карты кумулятивных сумм.

Примечание — В настоящих рекомендациях приведены контрольные карты Шухарта по [10]: для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности — карты размахов, скользящих/текущих размахов, для контроля точности — карты индивидуальных значений[2)].

6.1.5 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 (устанавливаемыми для доверительной вероятности $P = 0,95$).

---

1) Оценку контролируемого показателя качества считают достоверной, если неопределенность этой оценки не превышает 0,33.

2) В соответствии с [5] для контроля точности также может быть применена контрольная карта средних или контрольная карта кумулятивных сумм.

6.1.6 Применение контрольных карт кумулятивных сумм основано на сопоставлении сумм результатов последовательных контрольных процедур с нормативами контроля — границами регулирования. Контрольные карты кумулятивных сумм могут строиться с применением [5] или [11].

6.1.7 При контроле стабильности с использованием контрольных карт в течение временного диапазона в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур выполняют контрольные измерения.

6.1.8 Контрольные измерения, необходимые для реализации контрольных процедур, проводят (по возможности) равномерно в течение временного диапазона.

Примечание — Если 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 среднеарифметическое значение результатов n контрольных определений (без проведения процедуры проверки их расхождения на соответствие пределу повторяемости r_n).

6.1.9 При построении контрольной карты Шухарта для каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа:

- выбирают алгоритмы проведения контрольных процедур (контроль точности — с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, метода варьирования навески, контрольной методики анализа; контроль внутрилабораторной прецизионности и контроль повторяемости — с использованием ОК или рабочих проб);
- рассчитывают значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в зависимости от выбранного алгоритма проведения контрольных процедур);
- наносят на контрольную карту значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в виде горизонтальных линий);
- в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур получают результаты контрольных измерений и формируют контрольные процедуры (в согласно 6.2);
- рассчитывают результаты контрольных процедур и в точке, соответствующей номеру контрольной процедуры, наносят их значения на контрольную карту;
- проводят анализ контрольных карт и, при необходимости, корректирующие или предупреждающие действия.

Примечание — Масштабирование контрольной карты по вертикальной оси целесообразно проводить в долях предела предупреждения.

6.1.10 Контрольные карты Шухарта допустимо строить в единицах измеряемых содержаний, в приведенных величинах, в относительных величинах.

Контрольные карты Шухарта в единицах измеряемых содержаний строят:

- для поддиапазонов с постоянными значениями показателей качества результатов анализа в единицах измеряемых содержаний;
- при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от измеряемых содержаний — в случае использования в качестве средства контроля одного и того же ОК или одной и той же контрольной пробы.

Контрольные карты Шухарта в приведенных величинах строят для всего диапазона анализа рабочих проб, при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от измеряемых содержаний и использовании различных средств контроля.

Контрольные карты Шухарта в относительных величинах строят для всего диапазона анализа рабочих проб, если в этом диапазоне показатели качества результатов анализа установлены в виде постоянных значений в относительных единицах.

Примечания

1 Построению контрольной карты в приведенных величинах должно предшествовать экспериментальное установление в лаборатории показателей качества результатов анализа.

2 На основе результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт в единицах измеряемых содержаний и в относительных величинах, могут быть установлены значения показателей качества результатов анализа.

Используемое для установления значений показателей качества число контрольных процедур должно быть не менее необходимого (см. 6.1.3) для достоверной оценки соответствующих показателей. При этом оценке показателей должен предшествовать анализ полученных данных. Не рекомендуется использование результатов контрольных процедур, выходящих за пределы действия.

6.1.11 Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний

6.1.11.1 Контрольные карты допустимо строить в привязке:

- к началу, середине и концу диапазона анализа (если показатели качества результатов анализа установлены по данным лаборатории в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб);

- к началу и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатели качества результатов анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб)[1]. В этом случае, при использовании в качестве средств контроля рабочих проб, определяют поддиапазоны, для которых устанавливают постоянные значения (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

6.1.11.2 Если показатели качества результатов анализа установлены согласно 4.5.3 на основе показателей качества методики анализа, то на этапе внедрения процедуры контроля построение контрольных карт проводят:

- для каждого из поддиапазонов с постоянным значением показателей качества методики анализа (если показатели качества методики анализа установлены в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб);

- в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатели качества методики анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб)[2]. В этом случае, при использовании в качестве средств контроля рабочих проб, определяют поддиапазоны, для которых устанавливают постоянные значения (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

6.1.11.3 При построении контрольной карты значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур рассчитывают: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности — в соответствии с таблицей 6 (графа 2); при контроле точности — в соответствии с таблицей 7 (графа 2)[3].

6.1.12 Построение контрольной карты Шухарта в приведенных величинах

6.1.12.1 Контрольную карту строят для всего диапазона анализа рабочих проб.

6.1.12.2 При построении контрольной карты используют приведенные величины — значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур, нормированные: при контроле точности — в единицах предела предупреждения; при контроле внутрилабораторной прецизионности — в единицах точечной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности; при контроле повторяемости — в единицах точечной оценки показателя повторяемости.

Примечание — Допустимо построение одной контрольной карты для контроля точности с использованием различных алгоритмов контроля (по 6.1.9). При этом результаты контрольных процедур нормируют в единицах пределов предупреждения для соответствующих алгоритмов контроля.

6.1.12.3 Содержание определяемого компонента в используемых средствах контроля — ОК или рабочих пробах — должно соответствовать, в общем случае, началу, середине и концу диапазона анализа рабочих проб, при этом распределение средств контроля, частота проведения контрольных измерений для каждого из средств контроля подлежат согласованию с числом (объемом) рабочих проб, анализируемых в различных точках диапазона.

6.1.12.4 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности — в соответствии с таблицей 6 (графа 3); при контроле точности — в соответствии с таблицей 7 (графа 3).

---

[1] В этой ситуации целесообразно построение контрольных карт в относительных величинах.

[2] В этой ситуации целесообразно построение контрольных карт в относительных величинах.

[3] Модуль значений пределов предупреждения при контроле точности равен значению соответствующего норматива оперативного контроля точности процедуры анализа.

Таблица 6 — Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии — при построении контрольных карт Шухарта для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Наименование рассчитываемых параметров	Формула для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формула для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль повторяемости (для n контрольных определений)[2)]				
Результат контрольной процедуры	$r_к = X_{max} - X_{min}$	$r_{к,о} = \frac{X_{max} - X_{min}}{\sigma_r}$	$r'_{к,о} = 0{,}01\ \sigma_{r,отн}$ $r_{к,о} = \frac{X_{max} - X_{min}}{\bar{\bar{X}}}$	X_{max} (X_{min}) — максимальный (минимальный) результат из n контрольных определений; σ_r — значение точечной оценки показателя повторяемости в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений — $\bar{\bar{X}}$; $\sigma_{r,отн}$ — значение точечной оценки показателя повторяемости в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_r = 0{,}01\ \sigma_{r,отн} \cdot \bar{\bar{X}}$).
Средняя линия	$r_{ср} = a_n \sigma_r$	$r_{ср,о} = \frac{r_{ср}}{\sigma_r} = a_n$	$r'_{ср,о} = a_n \cdot 0{,}01\ \sigma_{r,отн}$	
Предел предупреждения	$r_{пр} = A_{1,n} \sigma_r$	$r_{пр,о} = \frac{r_{пр}}{\sigma_r} = A_{1,n}$	$r'_{пр,о} = A_{1,n} \cdot 0{,}01\ \sigma_{r,отн}$	
Предел действия	$r_д = A_{2,n} \sigma_r$	$r_{д,о} = \frac{r_д}{\sigma_r} = A_{2,n}$	$r'_{д,о} = A_{2,n} \cdot 0{,}01\ \sigma_{r,отн}$	
Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных измерений)[2)]				
Результат контрольной процедуры	$R_к = \lvert \bar{\bar{X}}_1 - \bar{\bar{X}}_2 \rvert$	$R_{к,о} = \frac{\lvert \bar{\bar{X}}_1 - \bar{\bar{X}}_2 \rvert}{\sigma_{R_Л}}$	$R'_{к,о} = R_{к,о} \cdot 0{,}01\ \sigma_{R_Л,отн} = \frac{\lvert \bar{\bar{X}}_1 - \bar{\bar{X}}_2 \rvert}{\bar{\bar{\bar{X}}}}$	$\bar{\bar{X}}_1$ ($\bar{\bar{X}}_2$) — результат первичного (повторного) контрольного измерения; $\sigma_{R_Л}$ — значение точечной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений — $\bar{\bar{\bar{X}}}$ ($\bar{\bar{\bar{X}}} = \frac{\bar{\bar{X}}_1 + \bar{\bar{X}}_2}{2}$); $\sigma_{R_Л,отн}$ — значение точечной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_{R_Л} = 0{,}01\ \sigma_{R_Л,отн} \cdot \bar{\bar{\bar{X}}}$).
Средняя линия	$R_{ср} = a_2 \sigma_{R_Л}$	$R_{ср,о} = \frac{R_{ср}}{\sigma_{R_Л}} = a_2$	$R'_{ср,о} = a_2 \cdot 0{,}01\ \sigma_{R_Л,отн}$	
Предел предупреждения	$R_{пр} = A_{1,2} \sigma_{R_Л}$	$R_{пр,о} = \frac{R_{пр}}{\sigma_{R_Л}} = A_{1,2}$	$R'_{пр,о} = A_{1,2} \cdot 0{,}01\ \sigma_{R_Л,отн}$	
Предел действия	$R_д = A_{2,2} \sigma_{R_Л}$	$R_{д,о} = \frac{R_д}{\sigma_{R_Л}} = A_{2,2}$	$R'_{д,о} = A_{2,2} \cdot 0{,}01\ \sigma_{R_Л,отн}$	

[1)] При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в приведенных и в относительных величинах используют значения результатов контрольных процедур $r_к$, $R_к$, средней линии $r_{ср}$, $R_{ср}$, пределов предупреждения $r_{пр}$, $R_{пр}$ и пределов действия $r_д$, $R_д$, определяемые по формулам графы 2.

Окончание таблицы 6

2) Значения коэффициентов a_n, $A_{1,n}$, $A_{2,n}$

n	a_n	$A_{1,n}$	$A_{2,n}$
2	1,128	2,834	3,686
3	1,693	3,469	4,358
4	2,059	3,819	4,698
5	2,326	4,054	4,918

Таблица 7 — Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии — при построении контрольных карт Шухарта для контроля точности

Наименование рассчитываемых параметров	Формула для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формула для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль точности с применением ОК				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - C$	$K_{к,о} = \dfrac{\overline{X} - C}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = K_{к,о} \cdot 0{,}01\delta_л = \dfrac{\overline{X} - C}{C}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; C — аттестованное значение ОК; $\pm\,\Delta_л = \pm\,2\sigma(\Delta_л)$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее аттестованному значению ОК; $\pm\,\delta_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_л = 0{,}01\delta_л C$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \dfrac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \Delta_л$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \dfrac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,\Delta_л = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \dfrac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5\,K'_{пр,о} = 0{,}015\,\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\,\delta_л$	

Продолжение таблицы 7

Наименование рассчитываемых параметров	Формула для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формула для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль точности с применением метода разбавления пробы совместно с методом добавок				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$K_{к,о} = \frac{\overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{K_к}{\sqrt{(\overline{X}'')^2 + (\eta - 1)^2(\overline{X}')^2 + (\overline{X})^2}}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; $\overline{X}''$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η — коэффициент разбавления; $C_д$ — значение добавки; $\pm \Delta_{л,\overline{X}''}$ ($\pm \Delta_{л,\overline{X}'}$, $\pm \Delta_{л,\overline{X}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе); $\pm \delta_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{л,\overline{X}} = 0{,}01\delta_л\overline{X}$, $\Delta_{л,\overline{X}'} = 0{,}01\delta_л\overline{X}'$, $\Delta_{л,\overline{X}''} = 0{,}01\delta_л\overline{X}''$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}''}^2 + (\eta - 1)^2\Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\,\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\,\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\,\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\,\delta_л$	
Контроль точности с применением метода добавок				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$K_к = \frac{\overline{X}' - \overline{X} - C_д}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{\overline{X}' - \overline{X} - C_д}{\sqrt{(\overline{X}')^2 + (\overline{X})^2}}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения пробы с добавкой; $C_д$ — значение добавки;
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	

Продолжение таблицы 7

Наименование рассчитываемых параметров	Формула для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формула для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta_{л,\bar{X}'}^2 + \Delta_{л,\bar{X}}^2}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\,\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\,\delta_л$	$\pm\,\Delta_{л,\bar{X}'}$ ($\pm\,\Delta_{л,\bar{X}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе); $\pm\,\delta_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае, $\Delta_{л,\bar{X}} = 0{,}01\delta_л\bar{X}$, $\Delta_{л,\bar{X}'} = 0{,}01\delta_л\bar{X}'$)
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\,\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\,\delta_л$	
Контроль точности с применением метода разбавления пробы				
Результат контрольной процедуры	$K_К = \eta\,\bar{X}' - \bar{X}$	$K_{к,о} = \frac{\eta\,\bar{X}' - \bar{X}}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{\eta\bar{X}' - \bar{X}}{\sqrt{\eta^2(\bar{X}')^2 + (\bar{X})^2}}$	$\bar{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\bar{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; η — коэффициент разбавления; $\pm\,\Delta_{л,\bar{X}'}$ ($\pm\,\Delta_{л,\bar{X}}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе); $\pm\,\delta_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{л,\bar{X}} = 0{,}01\delta_л\bar{X}$, $\Delta_{л,\bar{X}'} = 0{,}01\delta_л\bar{X}'$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\eta^2\Delta_{л,\bar{X}'}^2 + \Delta_{л,\bar{X}}^2}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\,\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\,\delta_л$	
Контроль точности с применением метода варьирования навески				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \bar{X}' - \bar{X}$	$K_{к,о} = \frac{\bar{X}' - \bar{X}}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{\bar{X}' - \bar{X}}{1{,}41\,\bar{X}}$	$\bar{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\bar{X}'$ — результат контрольного измерения пробы с измененной навеской;

Окончание таблицы 7

Наименование рассчитываемых параметров	Формула для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формула для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	η — коэффициент изменения навески; $\pm \Delta_{Л,\bar{X}}$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе; $\pm \delta_Л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{Л,\bar{X}} = 0{,}01\delta_Л \bar{X}$)
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = 1{,}41\Delta_{Л,\bar{X}}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_Л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\delta_Л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\,\delta_Л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\,\delta_Л$	
Контроль точности с применением другой (контрольной) методики				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \bar{X} - \bar{X}_к$	$K_{к,о} = \frac{\bar{X} - \bar{X}_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{\bar{X} - \bar{X}_к}{\sqrt{(\bar{X})^2 + \left(\frac{\delta_{Лк}}{\delta_Л}\bar{X}_к\right)^2}}$	$\bar{X}$ — результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике анализа; $\bar{X}_к$ — результат контрольного измерения пробы по контрольной методике анализа; $\pm \Delta_{Л,\bar{X}}$ ($\pm \Delta_{Л,\bar{X}_к}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа (в единицах измеряемых содержаний) при реализации контролируемой (контрольной) методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе; $\pm \delta_Л$ ($\pm \delta_{Лк}$) — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа (в относительных единицах, %) при реализации контролируемой (контрольной) методики анализа в лаборатории (в этом случае $\Delta_{Л,\bar{X}} = 0{,}01\delta_Л \bar{X}$, $\Delta_{Л,\bar{X}_к} = 0{,}01\delta_{Лк}\bar{X}_к$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta_{Л,\bar{X}}^2 + \Delta_{Л,\bar{X}_к}^2}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_Л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\delta_Л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\,\delta_Л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\,\delta_Л$	

[1)] При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в относительных и в приведенных величинах используют значения результатов контрольных процедур $K_к$, средней линии $K_{ср}$, пределов предупреждения $K_{пр}$ и пределов действия $K_д$, определяемые по формулам графы 2.

6.1.13 Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах

6.1.13.1 Контрольную карту строят для диапазона (поддиапазона) анализа, в котором показатели качества результатов анализа постоянны в относительных единицах.

Примечания

1 Требования к используемым при построении контрольных карт в относительных величинах средствам контроля аналогичны требованиям к средствам контроля при построении контрольных карт в приведенных величинах.

2 Использование одного ОК при построении контрольных карт в относительных величинах нецелесообразно. В этом случае строят контрольные карты в единицах измеряемых содержаний.

6.1.13.2 Значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур рассчитывают, используя их значения в приведенных величинах в соответствии с таблицами 6 и 7 (графа 3), умноженные на значения контролируемого показателя качества (точности, внутрилабораторной прецизионности, повторяемости) в относительных единицах.

6.1.13.3 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности — в соответствии с таблицей 6 (графа 4); при контроле точности — в соответствии с таблицей 7 (графа 4).

6.1.14 Примеры построения контрольных карт Шухарта приведены в приложении Д.

6.1.15 Динамику изменения стабильности процесса анализа отслеживают на основе регулярного анализа данных контрольных карт Шухарта в соответствии с 6.3.4.

Интерпретация результатов анализа данных контрольных карт является основанием для проведения (при необходимости) корректирующих и/или предупреждающих действий с целью обеспечения стабильности процесса анализа рабочих проб.

6.2 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт

6.2.1 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля повторяемости

6.2.1.1 Контрольные процедуры для контроля повторяемости осуществляют с использованием рабочих проб или ОК.

6.2.1.2 При реализации контрольной процедуры проводят в соответствии с НД на методику анализа n контрольных определений, необходимых для получения результата контрольного измерения. Если методикой анализа не предусмотрены параллельные определения, для формирования контрольной процедуры ограничиваются проведением в условиях повторяемости двух контрольных определений.

6.2.1.3 Результат контрольной процедуры $r_к$ в единицах измеряемых содержаний рассчитывают по формуле

$$r_к = X_{max} - X_{min}, \quad (31)$$

где X_{max} (X_{min}) — наибольший (наименьший) результат из результатов контрольных определений, выполненных в условиях повторяемости.

Расчет результатов контрольных процедур $r_{к,о}$ ($r'_{к,о}$) при построении контрольной карты в приведенных величинах (в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 6, графа 3 (графа 4).

6.2.2 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности — в соответствии с 5.13.

Расчет результатов контрольных процедур $R_к$ ($R_{к,о}$, $R'_{к,о}$) при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний (в приведенных величинах, в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 6 (графа 2, графа 3, графа 4 соответственно).

6.2.3 Алгоритмы проведения контрольных процедур для контроля точности — в соответствии с разделом 5.

Расчет результатов контрольных процедур $К_к$ ($К_{к,о}$, $К'_{к,о}$) при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний (в приведенных величинах, в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 7 (графа 2, графа 3, графа 4 соответственно).

6.3 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта

6.3.1 Контроль повторяемости

6.3.1.1 Для контроля повторяемости используют контрольную карту, на которой откладывают результаты контрольных процедур — расхождения результатов контрольных определений.

Примечания

1 Для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя повторяемости результатов анализа на контрольной карте в единицах измеряемых содержаний откладывают расхождения результатов контрольных определений проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

2 Если НД на методику анализа предусматривает параллельные определения для получения результата анализа, то контрольную карту для контроля повторяемости допустимо строить с использованием результатов контрольных определений, выполняемых для получения результатов контрольных измерений при контроле внутрилабораторной прецизионности с применением контрольной карты.

3 Если НД на методику анализа не предусматривает параллельные определения, контрольную карту строят с использованием результатов контрольных определений, выполняемых специально для целей контроля повторяемости.

6.3.1.2 Рассчитывают и откладывают на контрольной карте значения средней линии, предела предупреждения и предела действия (в соответствии с 6.1.11 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 6.1.12 — для контрольных карт в приведенных величинах, 6.1.13 — для контрольных карт в относительных величинах).

6.3.1.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру; по вертикальной оси — результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур — в соответствии с 6.2.1).

6.3.1.4 Результаты контрольных определений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля вносят в таблицу. Рекомендуемая форма приведена в таблице 8.

Пример построения контрольной карты в относительных величинах приведен в Д.2 приложения Д.

Примечание — В журналах контроля стабильности результатов анализа наряду с данными, отраженными в таблице 8, приводят информацию о шифре пробы, исполнителе, дате проведения анализа и другие данные, необходимые для идентификации контрольных измерений, а также проведенные корректирующие или предупреждающие действия либо ссылку на внутренний документ лаборатории, в котором эти действия отражены.

Таблица 8 — Данные для построения контрольной карты для контроля повторяемости

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $r_{пр}$ ($r_{пр,о}$, $r'_{пр,о}$) _____

Предел действия: $r_{д}$ ($r_{д,о}$, $r'_{д,о}$) _____

Средняя линия: $r_{ср}$ ($r_{ср,о}$, $r'_{ср,о}$) _____

Номер контрольной процедуры l $\left(l = \overline{1,L}\right)$[1)]	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры $r_{к_l} = X_{\max_l} - X_{\min_l}$ $\left(r_{к,о_l} = \frac{r_{к_l}}{\sigma_{r_l}}\right)$ $\left(r'_{к,о_l} = \frac{r_{к_l}}{\overline{X}_l}\right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб[3)]
	1-го X_{1_l}	...	n-го X_{n_l}			

Окончание таблицы 8

1) L — число контрольных процедур.
2) Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».
3) Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

6.3.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности

6.3.2.1 Для контроля внутрилабораторной прецизионности могут быть использованы карты двух видов:

1) карта, на которой откладывают результаты контрольных процедур для контроля внутрилабораторной прецизионности, получаемые для различных проб. Такие контрольные карты в единицах измеряемых содержаний или в относительных величинах строят для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний $\sigma_{R_л}$ или в относительных единицах $\sigma_{R_{л,отн}}$ соответственно, при этом используют пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону);

2) карта, на которой откладывают последовательно текущие расхождения результатов контрольных измерений[1)] (предыдущего и последующего) одной и той же пробы, стабильной в течение временного диапазона, или ОК ($R_{к_2} = |\overline{X}_2 - \overline{X}_1|$,..., $R_{к_l} = |\overline{X}_l - \overline{X}_{l-1}|$,..., $R_{к_{L+1}} = |\overline{X}_{L+1} - \overline{X}_L|$, где $\{\overline{X}_l, l = 1,..., L + 1\}$ — результаты контрольных измерений; L — число контрольных процедур). Результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

6.3.2.2 Рассчитывают и откладывают на контрольной карте каждого вида (первого или второго) значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в соответствии с 6.1.11 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 6.1.12 — для контрольных карт в приведенных величинах, 6.1.13 — для контрольных карт в относительных величинах).

6.3.2.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим данную контрольную процедуру; по вертикальной оси — результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур в соответствии с 6.2.2).

6.3.2.4 Результаты контрольных измерений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля вносят в таблицу по форме (рекомендуемой) таблицы 9 (при построении контрольной карты 1-го вида), таблицы 10 (при построении контрольной карты 2-го вида).

Примеры построения контрольных карт 1-го вида приведены в примере 2 Д.2 приложения Д, 2-го вида — в примере 1 Д.2 приложения Д.

Примечание — В журналах контроля стабильности результатов анализа наряду с данными, отраженными в таблицах 9, 10, приводят информацию о шифре пробы, исполнителе, дате проведения анализа и другие данные, необходимые для идентификации контрольных измерений, а также проведенные корректирующие или предупреждающие действия либо ссылку на внутренний документ лаборатории, в котором эти действия отражены.

Таблица 9 — Данные для построения контрольной карты для контроля внутрилабораторной прецизионности (при использовании различных проб)

Контролируемый объект _____
Определяемый компонент _____
Методика анализа _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____

1) Если результат контрольной процедуры $|\overline{X}_l - \overline{X}_{l-1}|$ — текущее расхождение результатов контрольных измерений $\overline{X}_{l-1}$ и $\overline{X}_l$ — превышает предел действия, то проводят корректирующие действия, расхождение результатов контрольных измерений $\overline{X}_l$ и $\overline{X}_{l+1}$ не рассчитывают, последующий результат контрольной процедуры $|\overline{X}_{l+2} - \overline{X}_{l+1}|$ формируют на основе результатов контрольных измерений $\overline{X}_{l+1}$ и $\overline{X}_{l+2}$.

Окончание таблицы 9

Предел предупреждения: $R_{пр}(R_{пр,о}, R'_{пр,о})$ _____

Предел действия: $R_{д}(R_{д,о}, R'_{д,о})$ _____

Средняя линия: $R_{ср}(R_{ср,о}, R'_{ср,о})$ _____

Номер контрольной процедуры l $\left(l=\overrightarrow{1,L}\right)$[1]	Результат контрольного измерения одной пробы		Результат контрольной процедуры $R_{кl} = \lvert \bar{X}_{1l} - \bar{X}_{2l} \rvert$ $\left(R_{к,о l} = \frac{R_{кl}}{\sigma R_{лl}}\right)$ $\left(R'_{к,о l} = \frac{R_{кl}}{\bar{\bar{X}}_l}\right)$	Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/ предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб[3]
	первичного $\bar{X}_{1l}$	повторного $\bar{X}_{2l}$			

[1] L — число контрольных процедур.

[2] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».

[3] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

Таблица 10 — Данные для построения контрольной карты текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $R_{пр}(R_{пр,о}, R'_{пр,о})$ _____

Предел действия: $R_{д}(R_{д,о}, R'_{д,о})$ _____

Средняя линия: $R_{ср}(R_{ср,о}, R'_{ср,о})$ _____

Номер контрольного измерения l $\left(l=\overrightarrow{1,L+1}\right)$[1]	Результат контрольного измерения $\bar{X}_l$	Результат контрольной процедуры $R_{кl} = \lvert \bar{X}_l - \bar{X}_{l-1} \rvert$ $\left(R_{к,о l} = \frac{R_{кl}}{\sigma R_{л}}\right)$ $\left(R'_{к,о l} = \frac{R_{кl}}{\bar{\bar{X}}_l}\right)$ $\left(l=\overrightarrow{2,L+1}\right)$	Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/ предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб[3]

[1] L — число контрольных процедур.

[2] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».

[3] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

На основе результатов контрольных процедур (рассчитанных в единицах измеряемых содержаний), выполненных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты, может быть найдена точечная оценка $\sigma'_{R_л}$ показателя внутрилабораторной прецизионности по формуле[1)]

$$\sigma'_{R_л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} R_{к_l}^2}{2L}} \tag{32}$$

или по формуле

$$\sigma'_{R_л} = \frac{\sum_{l=1}^{L} R_{к_l}}{L \cdot a_2}, \tag{33}$$

где $R_{к_l}$ — расхождение результатов контрольных измерений одной пробы — результат контрольной процедуры в соответствии с 6.2.2;

L — число используемых контрольных процедур, достаточное для достоверной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности.

Примечания

1 Если при построении контрольных карт применяют разные пробы, целесообразно использование формулы 32 (аналогично [3]), при применении одной пробы или одного ОК — формулы 33 (аналогично [5]).

2 Если результаты контрольных процедур были рассчитаны в относительных единицах, то точечная оценка $\sigma'_{R_{л,отн}}$ показателя внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, %, может быть найдена по формуле

$$\sigma'_{R_{л,отн}} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (R'_{к,о_l})^2}{2L}} \tag{34}$$

или по формуле

$$\sigma'_{R_{л,отн}} = 100 \frac{\sum_{l=1}^{L} R'_{к,о_l}}{L \cdot a_2}. \tag{35}$$

3 Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности в виде показателя неопределенности может быть найдена в соответствии с приложением Л.

4 На основе результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт для контроля повторяемости, по аналогичным формулам могут быть рассчитаны точечные оценки показателя повторяемости результатов анализа.

6.3.2.5 Оцененное значение $\sigma'_{R_л}$ ($\sigma'_{R_{л,отн}}$) сравнивают с точечной оценкой показателя внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_л}$ ($\sigma_{R_{л,отн}}$).

Если $\sigma'_{R_л} \le \sigma_{R_л}$ ($\sigma'_{R_{л,отн}} \le \sigma_{R_{л,отн}}$), то для следующего временного диапазона может быть принято значение показателя внутрилабораторной прецизионности из диапазона от $\sigma'_{R_л}$ ($\sigma'_{R_{л,отн}}$) до $\sigma_{R_л}$ ($\sigma_{R_{л,отн}}$). Границы регулирования для построения контрольных карт рассчитывают с использованием принятого значения.

Если $\sigma'_{R_л} > \sigma_{R_л}$ ($\sigma'_{R_{л,отн}} > \sigma_{R_{л,отн}}$), анализируют процесс измерений с учетом результатов контроля точности по 6.3.3 и принимают решение на основе рекомендаций 6.3.3.5—6.3.3.13.

6.3.3 Контроль точности

6.3.3.1 Для контроля точности используют контрольную карту, на которой откладывают результаты контрольных процедур в соответствии с выбранным алгоритмом КПКТ.

При выборе КПКТ с применением ОК допустимо в качестве средства контроля использовать контрольную пробу. В этом случае построению контрольной карты с применением контрольной пробы

[1)] Для результатов контрольных процедур, рассчитанных как текущие расхождения результатов контрольных измерений, $l = 2,\ldots,L + 1$.

предшествует специальный эксперимент, предусматривающий одновременное проведение контрольных измерений ОК и контрольной пробы, что позволяет оценить наличие систематического смещения в результатах анализа контрольной пробы. Соответствующий алгоритм контроля приведен в 6.3.5.

Примечания

1 При построении контрольной карты для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя точности результатов анализа используют ОК или рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

2 При построении контрольной карты для поддиапазона (диапазона) с постоянным значением показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний (в относительных единицах) и при формировании контрольных процедур с применением контрольной методики анализа используют рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует поддиапазону (диапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний (в относительных единицах) как для контролируемой, так и для контрольной методик.

6.3.3.2 Для построения контрольной карты в зависимости от используемого алгоритма КПКТ рассчитывают (в соответствии с 6.1.11 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 6.1.12 — для контрольных карт в приведенных величинах, 6.1.13 — для контрольных карт в относительных величинах) и откладывают на контрольной карте значения средней линии, пределов предупреждения и действия.

6.3.3.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру; по вертикальной оси — результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур в соответствии с 6.2.3).

6.3.3.4 Результаты контрольных измерений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования на результаты контроля вносят в таблицу. Рекомендуемая форма таблицы при использовании алгоритма контроля с применением ОК приведена в таблице 11 (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) и в таблице 12 (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах), с применением метода добавок — в таблице 13 (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) и таблице 14 (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах). При использовании других алгоритмов контроля данные для построения контрольной карты оформляют (используя таблицу 7) аналогично.

Примеры построения контрольных карт с использованием алгоритма контроля с применением ОК (при построении контрольной карты в относительных единицах) и метода добавок (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) приведены в приложении Д.

Примечание — В журналах контроля стабильности результатов анализа наряду с данными, отраженными в таблицах 11—14, приводят информацию о шифре пробы, исполнителе, дате проведения анализа и другие данные, необходимые для идентификации контрольных измерений, а также проведенные корректирующие или предупреждающие действия либо ссылку на внутренний документ лаборатории, в котором эти действия отражены.

Таблица 11 — Данные для построения контрольной карты для контроля точности результатов анализа с использованием ОК (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний)

Контролируемый объект _____
Определяемый компонент _____
Методика анализа _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения: $К_{пр,н}$, _____ $К_{пр,в}$ _____
Предел действия: $К_{д,н}$, _____ $К_{д,в}$ _____
Средняя линия: $К_{ср}$ _____
Аттестованное значение ОК: $С$ _____

Окончание таблицы 11

Номер контрольной процедуры l $\left(l=\overrightarrow{1,L}\right)$[1)]	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры $K_{к_l} = \overline{X}_l - C$	Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/ предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процесса анализа рабочих проб[3)]

[1)] L — число контрольных процедур.

[2)] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».

[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

Таблица 12 — Данные для построения контрольной карты для контроля точности результатов анализа с использованием ОК (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах)

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $К_{пр,н,о}$ ($К'_{пр,н,о}$), _____ $К_{пр,в,о}$ ($К'_{пр,в,о}$) _____

Предел действия: $К_{д,н,о}$ ($К'_{д,н,о}$), _____ $К_{д,в,о}$ ($К'_{д,в,о}$) _____

Средняя линия: $К_{ср,о}$ ($К'_{ср,о}$) _____

Диапазон измерений: _____

Номер контрольной процедуры l $\left(l=\overrightarrow{1,L}\right)$[1)]	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Аттестованное значение ОК C_l	Результат контрольной процедуры $К_{к,о_l} = \frac{\overline{X}_l - C_l}{\Delta_{л_l}}$ $(К'_{к,о_l} = \frac{\overline{X}_l - C_l}{C_l})$	Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/ предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процесса анализа рабочих проб[3)]

[1)] L — число контрольных процедур.

[2)] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».

[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

Таблица 13 — Данные для построения контрольной карты для контроля точности результатов анализа с применением метода добавок (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний)

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $К_{пр,н}$, _____ $К_{пр,в}$ _____

Окончание таблицы 13

Предел действия: $К_{д,н}$, _____ $К_{д,в}$ _____

Средняя линия: $К_{ср}$ _____

Значение добавки: $C_д$ _____

Диапазон измерений: _____

Номер контрольной процедуры l $\left(l=\overline{1,L}\right)$[1)]	Результат контрольных измерений		Результат контрольной процедуры $К_{к_l}=\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_д$	Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процесса анализа рабочих проб[3)]
	пробы с добавкой $\overline{X}'_l$	рабочей пробы $\overline{X}_l$			

[1)] L — число контрольных процедур.

[2)] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».

[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

Таблица 14 — Данные для построения контрольной карты для контроля точности результатов анализа с применением метода добавок (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах)

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $К_{пр,н,о}$ ($К'_{пр,н,о}$), _____ $К_{пр,в,о}$ ($К'_{пр,в,о}$) _____

Предел действия: $К_{д,н,о}$ ($К'_{д,н,о}$), _____ $К_{д,в,о}$ ($К'_{д,в,о}$) _____

Средняя линия: $К_{ср,о}$ ($К'_{ср,о}$) _____

Диапазон измерений: _____

Номер контрольной процедуры l $\left(l=\overline{1,L}\right)$[1)]	Результат контрольных измерений		Значение добавки $C_{д_l}$	Результат контрольной процедуры $К_{к,о_l}=\frac{\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_{д_l}}{\sqrt{\Delta^2_{\overline{X}'_l}+\Delta^2_{\overline{X}_l}}}$ $(К'_{к,о_l}=\frac{\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_{д_l}}{\sqrt{\overline{X}'^2_l+\overline{X}^2_l}})$	Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результат интерпретации данных контрольной карты, требующий корректирующих/предупреждающих действий с целью обеспечить стабильность процесса анализа рабочих проб[3)]
	пробы с добавкой $\overline{X}'_l$	рабочей пробы $\overline{X}_l$				

[1)] L — число контрольных процедур.

[2)] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».

[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в 6.3.4.

6.3.3.5 На основе результатов контрольных процедур, рассчитанных в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах и полученных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты, находят (при необходимости) в соответствии с 6.3.3.6—6.6.3.9 ин-

тервальную оценку показателя правильности результатов анализа $\Delta'_{c_Л}$ (в единицах измеряемых содержаний) или $\Delta'_{c_{Л,отн}}$ (в относительных единицах).

Примечание — Оценка показателя правильности результатов анализа в виде показателя неопределенности может быть найдена в соответствии с приложением Л.

6.3.3.6 Рассчитывают оценку смещения $\theta'_Л$ и точечную оценку показателя правильности результатов анализа $\sigma'_{c_Л}$ по формулам:

$$\theta'_Л = \sum_{l=1}^{L} K_{к_l} / L; \tag{36}$$

$$\sigma'_{c_Л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(K_{к_l} - \theta'_Л\right)^2}{L(L-1)}}, \tag{37}$$

где $K_{к_l}$ — результат контрольной процедуры в соответствии с 6.2.3 в зависимости от выбранного алгоритма реализации контрольной процедуры;

L — число используемых контрольных процедур, достаточное для достоверной оценки показателя правильности результатов анализа.

Примечание — Оценку смещения $\theta'_{Л,отн}$ и точечную оценку показателя правильности результатов анализа $\sigma'_{c_{Л,отн}}$ в относительных единицах, %, рассчитывают по формулам:

$$\theta'_{Л,отн} = 100 \sum_{l=1}^{L} K'_{к,o_l} / L; \tag{38}$$

$$\sigma'_{c_{Л,отн}} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(K'_{к,o_l} - \frac{\theta'_{Л,отн}}{100}\right)^2}{L(L-1)}}, \tag{39}$$

где $K'_{к,o_l}$ — результат контрольной процедуры в относительных величинах.

6.3.3.7 Рассчитывают значение критерия Стьюдента t

$$t = \frac{|\theta'_Л|}{\sigma'_{c_Л}}. \tag{40}$$

Полученное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Значения $t_{табл}(f)$ указаны в таблице Г.2 приложения Г.

Примечание — Если оценка смещения $\theta'_{Л,отн}$ и точечная оценка показателя правильности результатов анализа $\sigma'_{c_{Л,отн}}$ рассчитаны в относительных единицах, то значение t рассчитывают по формуле

$$t = \frac{|\theta'_{Л,отн}|}{\sigma'_{c_{Л,отн}}}. \tag{41}$$

6.3.3.8 Если $t \le t_{табл}(f)$, то смещение незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равным нулю.

6.3.3.9 Интервальную оценку показателя правильности результатов анализа определяют по формуле

$$\Delta'_{c_Л} = 2\,\sigma'_{c_Л}, \text{ если } t \le t_{табл}(f) \tag{42}$$

или по формуле

$$\Delta'_{c_{Л,в}} (\Delta'_{c_{Л,н}}) = \theta'_{Л} \pm 2\,\sigma'_{c_{Л}},\ \text{если}\ t > t_{табл}(f). \quad (43)$$

Примечание — Интервальную оценку показателя правильности результатов анализа в относительных единицах, %, определяют по формуле

$$\delta'_{c_{Л}} = 2\,\sigma'_{c_{Л,отн}},\ \text{если}\ t \le t_{табл}(f) \quad (44)$$

или по формуле

$$\delta'_{c_{Л,в}} (\delta'_{c_{Л,н}}) = \theta'_{Л,отн} \pm 2\,\sigma'_{c_{Л,отн}},\ \text{если}\ t > t_{табл}(f). \quad (45)$$

6.3.3.10 На основе определенных (в соответствии с 6.3.2.5 и 6.3.3.6—6.3.3.9) по результатам контрольных процедур за временной диапазон оценок показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа устанавливают оценку показателя точности результатов анализа по формуле

$$\Delta'_{Л} = 2\sqrt{\left(\sigma'_{R_{Л}}\right)^2 + \left(\sigma'_{c_{Л}}\right)^2} = 2\sigma\left(\Delta'_{Л}\right),\ \text{если}\ t \le t_{табл}(f). \quad (46)$$

В том случае, если $t > t_{табл}(f)$, оценка показателя точности результатов анализа может быть установлена аналогично РМГ 61, 5.4.

Примечания

1 Оценку показателя точности результатов анализа в относительных единицах рассчитывают по формуле ,

$$\delta'_{Л} = 2\sqrt{\left(\sigma'_{R_{Л,отн}}\right)^2 + \left(\sigma'_{c_{Л,отн}}\right)^2} = 2\sigma\left(\delta'_{Л}\right),\ \text{если}\ t \le t_{табл}(f). \quad (47)$$

В том случае, если $t > t_{табл}(f)$, оценка показателя точности результатов анализа может быть установлена аналогично РМГ 61, 5.4.

2 Если $\dfrac{\sigma'_{c_{Л}}}{\sigma'_{R_{Л}}} \le \dfrac{1}{3}$, то $\sigma(\Delta'_{Л})$ принимают равной $\sigma'_{R_{Л}}$ (аналогично, если $\dfrac{\sigma'_{c_{Л,отн}}}{\sigma'_{R_{Л,отн}}} \le \dfrac{1}{3}$, то $\sigma(\delta'_{Л})$ принимают равной $\sigma'_{R_{Л,отн}}$).

3 Если показатели качества результатов анализа установлены в виде расширенной неопределенности и ее составляющих, то значения $U_{Л}$ могут быть установлены в соответствии с приложением Л.

6.3.3.11 Полученную интервальную оценку показателя точности результатов анализа $\Delta'_{Л}$ сравнивают с ранее принятым значением интервальной оценки показателя точности результатов анализа $\Delta_{Л}$.

Если $\Delta'_{Л}$ удовлетворяет условию $\Delta'_{Л} \le \Delta_{Л}$, то для следующего временного диапазона может быть принято значение показателя точности результатов анализа из диапазона от $\Delta'_{Л}$ до $\Delta_{Л}$. Границы регулирования для построения контрольных карт рассчитывают с использованием принятого значения.

Если $\Delta'_{Л}$ удовлетворяет условию

$$\Delta > \Delta'_{Л} > \Delta_{Л}, \quad (48)$$

где Δ — интервальная оценка показателя точности методики анализа,

$\Delta_{Л}$ — интервальная оценка показателя точности результатов анализа, установленная согласно 4.5.3 на основе показателя точности методики анализа, то для следующего временного диапазона устанавливают интервальную оценку показателя точности из диапазона от $\Delta'_{Л}$ до Δ.

Примечания

1 Если интервальная оценка показателя точности результатов анализа $\delta'_{Л}$ была установлена в относительных единицах, %, то в соответствии с настоящим пунктом и 6.3.3.13 ее сравнивают со значениями интервальных

оценок показателя точности результатов анализа $\delta_л$ и показателя точности методики анализа δ в относительных единицах, %.

2 Если показатель точности результатов анализа установлен в виде расширенной неопределенности, то его значение сравнивают со значениями интервальных оценок показателя точности результатов анализа $U_л$ и показателя точности методики анализа U в соответствии с приложением Л.

6.3.3.12 Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по А.5 или А.6 приложения А.

6.3.3.13 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию

$$\Delta'_л > \Delta_л, \qquad (49)$$

где $\Delta_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, экспериментально установленное в лаборатории, то процесс анализа приостанавливают[1)], выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие действия.

6.3.4 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация

6.3.4.1 С целью отследить динамику изменения стабильности процесса анализа проводят регулярный анализ контрольных карт в течение временного диапазона и их интерпретацию.

6.3.4.2 В случае контрольных карт для контроля повторяемости или внутрилабораторной прецизионности сигналом к возможному нарушению стабильности процесса анализа служит появление на контрольной карте следующих ситуаций:

1) одна точка вышла за предел действия;
2) девять точек подряд находятся выше средней линии;
3) шесть возрастающих точек подряд[2)];
4) две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения;
5) четыре из пяти последовательных точек находятся выше половинной границы зоны предупреждения (т. е. четыре из пяти последовательных результатов контрольных процедур превышают значение $r_{ср} + \frac{r_{пр} - r_{ср}}{2}$ при контроле повторяемости, значение $R_{ср} + \frac{R_{пр} - R_{ср}}{2}$ — при контроле внутрилабораторной прецизионности).

Примечание — Допускается использовать другие тревожные ситуации в качестве сигналов к возможному нарушению стабильности процесса анализа. Например, тревожной ситуацией могут быть четыре одинаковых точки подряд, которые могут быть результатом организационных (грубое округление результатов измерений), а не статистических проблем.

6.3.4.3 В случае контрольных карт для контроля точности сигналом к возможному нарушению стабильности процесса анализа служит появление на контрольной карте следующих ситуаций:

1) одна точка вышла за пределы действия;
2) девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
3) шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
4) две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;
5) четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы верхней или нижней зоны предупреждения (т. е. значения четырех из пяти последовательных результатов контрольных процедур больше $\frac{К_{пр}}{2}$ или меньше $\frac{-К_{пр}}{2}$);

6) восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии, и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения (т. е. модуль значений восьми последовательных результатов контрольных процедур превышает значение $\frac{К_{пр}}{2}$).

[1)] Если $\Delta'_л \le \Delta$, процесс анализа допустимо не приостанавливать. В этом случае необходимо выяснить причины сложившейся ситуации и принять решение о значении показателя точности результатов анализа для следующего временного диапазона.

[2)] При построении контрольной карты с использованием одного и того же ОК (пробы).

Примечание — Допускается использовать другие тревожные ситуации в качестве сигналов к возможному нарушению стабильности процесса анализа.

6.3.4.4 При появлении одной из перечисленных в 6.3.4.2 или 6.3.4.3 ситуаций необходимо выяснить причины возникшей ситуации, приостановить процесс анализа (при необходимости) и провести корректирующие или предупреждающие действия.

6.3.5 Контроль точности с использованием контрольных карт на основе применения контрольных проб

6.3.5.1 Для проведения контроля используют ОК (требования к ОК — по 5.5.1.1) и контрольную пробу, близкие по составу и адекватные анализируемым пробам.

6.3.5.2 Определяют число результатов анализа L, необходимых для достоверной оценки показателя правильности результатов анализа (в соответствии с 6.1.3 и приложениями К, Л).

6.3.5.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности L результатов контрольных измерений одновременно анализируемых контрольной пробы и ОК.

6.3.5.4 На основе полученных результатов контрольных измерений ОК находят оценку показателя правильности результатов анализа для доверительной вероятности $P = 0{,}95$: $\Delta_{c_л}$, используя алгоритм по Б.3.2 приложения Б, — если показатели качества результатов анализа представлены в виде характеристики погрешности и ее составляющих, или $U(\hat{\theta}_л)$, используя алгоритмы по РМГ 61 с учетом приложения Б, — если показатели качества результатов анализа представлены в виде расширенной неопределенности и ее составляющих.

6.3.5.5 На основе результатов контрольных измерений контрольной пробы $\left\{\bar{X}_{кl}, l = \overrightarrow{1,L}\right\}$ рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\bar{\bar{X}}_к$

$$\bar{\bar{X}}_к = \frac{\sum_{l=1}^{L} \bar{X}_{кl}}{L} \tag{50}$$

и точечную оценку показателя внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_л}$ по формуле

$$\sigma_{R_л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\bar{X}_{кl} - \bar{\bar{X}}_к)^2}{L-1}}, \tag{51}$$

если показатели качества результатов анализа представлены в виде характеристики погрешности и ее составляющих, или $u_{R_л}$, используя алгоритмы по РМГ 61 с учетом приложения Б, если показатели качества результатов анализа представлены в виде расширенной неопределенности и ее составляющих.

6.3.5.6 Используя оценку показателя правильности результатов анализа по 6.3.5.4 и оценку показателя внутрилабораторной прецизионности по 6.3.5.5, находят оценку показателя точности результатов анализа $\Delta_л$ по формуле

$$\Delta_л = 2\sqrt{\sigma^2_{R_л} + \frac{\Delta^2_{c_л}}{4}} = 2\sigma(\Delta_л) \tag{52}$$

- если показатели качества результатов анализа представлены в виде характеристики погрешности и ее составляющих, или $U_л$, используя алгоритмы по РМГ 61 с учетом приложения Б, — если показатели качества результатов анализа представлены в виде расширенной неопределенности и ее составляющих.

Примечание — Если $\frac{\sigma_{c_л}}{\sigma_{R_л}} \le \frac{1}{3}$, то $\sigma(\Delta_л)$ принимают равной $\sigma_{R_л}$.

6.3.5.7 Полученную оценку показателя точности результатов анализа сравнивают с показателем точности методики анализа.

6.3.5.8 Если оценка показателя точности результатов анализа больше показателя точности методики анализа, то делают вывод о нестабильности процесса анализа в лаборатории, определяют и реализуют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

6.3.5.9 Если оценка показателя точности результатов анализа не превышает показатель точности методики анализа, то:

- интервальную оценку показателя точности результатов анализа устанавливают равным $\Delta_л$ ($U_л$);
- установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по А.5 или А.6 приложения А;
- контрольную карту строят с применением контрольной пробы.

6.3.5.10 Построение контрольной карты для контроля точности с применением контрольной пробы проводят в соответствии с 6.3.5.11—6.3.5.16.

6.3.5.11 Рассчитывают значение средней линии, верхние и нижние значения пределов предупреждения и действия по формулам:

$$К_{ср} = 0, \quad (53)$$

$$К_{пр,в} = 2\,\sigma_{R_л}\,(2\,u_{R_л}), \quad (54)$$

$$К_{пр,н} = -2\,\sigma_{R_л}\,(-2\,u_{R_л}), \quad (55)$$

$$К_{д,в} = 3\,\sigma_{R_л}\,(3\,u_{R_л}), \quad (56)$$

$$К_{д,н} = -3\,\sigma_{R_л}\,(-3\,u_{R_л}). \quad (57)$$

Полученные значения откладывают на контрольной карте.

6.3.5.12 Получают в порядке, определенном в лаборатории, результаты контрольных измерений $\overline{X}$ контрольной пробы и рассчитывают результаты контрольных процедур по формуле

$$К_к = \overline{X} - \overline{\overline{X}}_к. \quad (58)$$

6.3.5.13 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру. По вертикальной оси откладывают результаты контрольных процедур.

6.3.5.14 Результаты контрольных определений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля вносят в таблицу. Форма таблицы аналогична приведенной в таблице 11.

6.3.5.15 Анализ контрольных карт проводят в соответствии с 6.3.4.

6.3.5.16 Положительные результаты контроля позволяют результатам анализа рабочих проб приписывать установленное по 6.3.5.9 значение показателя точности результатов анализа.

6.3.5.17 Использование для построения контрольной карты другой контрольной пробы предполагает повторное проведение процедуры, описанной в 6.3.5.1—6.3.5.9. При этом вновь полученную оценку показателя точности результатов анализа сопоставляют с ранее установленным значением показателя точности результатов анализа.

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

7.1 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа предусматривает проверку соответствия статистических оценок показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа, полученных на основе оценки качества ограниченной совокупности результатов контрольных измерений, значениям показателей качества результатов анализа, установленным при реализации методики в лаборатории.

Примечание — Периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа должно предшествовать установление в лаборатории фактических значений показателей качества результатов анализа (например, в соответствии с приложением Б).

7.2 При реализации контроля данной формы устанавливают контролируемый период, в течение которого проводят проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа.

7.3 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа проводят на основе специально планируемого эксперимента.

7.4 В зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля специально планируемый эксперимент может быть организован с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, метода варьирования навески, контрольной методики анализа.

Примечание — В настоящих рекомендациях рассмотрены эксперименты с применением ОК, метода добавок (для случая применения одной пробы или нескольких проб), метода разбавления пробы (для случая применения нескольких проб).

7.5 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

7.5.1 Выбирают ОК, соответствующий требованиям 5.5.1.1.

7.5.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений[1] ОК ($L \geq 5$).

7.5.3 Рассчитывают среднеарифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}$, их СКО S_X и оценку смещения $\theta'_Л$ (отклонение среднего значения от аттестованного значения C образца для контроля) по формулам:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L}, \tag{59}$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} \left(\overline{X}_l - \overline{\overline{X}} \right)^2}{L-1}}, \tag{60}$$

$$\theta'_Л = \overline{\overline{X}} - C, \tag{61}$$

где $\overline{X}_l$ — l-й результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в ОК, $l = 1, ..., L$.

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

$$K_{вп} = \mu(f)\, \sigma_{R_Л}, \tag{62}$$

где $f = L - 1$,

$\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (см. таблицу 15);

$\sigma_{R_Л}$ — значение СКО (точечной оценки показателя) внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в ОК.

Таблица 15 — Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки[2], для доверительной вероятности $P = 0,95$

f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$
4	1,54	10	1,35	16	1,28	40	1,18
5	1,49	11	1,34	17	1,27	50	1,16
6	1,45	12	1,32	18	1,27	70	1,14
7	1,42	13	1,31	19	1,26	100	1,12
8	1,39	14	1,30	20	1,25		
9	1,37	15	1,29	30	1,21		

[1] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

[2] Установлен с применением распределения χ^2.

7.5.5 Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$K_П = \sqrt{\frac{(t_{табл}(f) \cdot S_x)^2}{L} + \Delta_{с_л}^2}, \quad (63)$$

где $t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента (см. таблицу Г.2 приложения Г);

$\pm\Delta_{с_П}$ — значение интервальной оценки показателя правильности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в ОК.

7.5.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполнены следующие условия:

$$S_x \le K_{вп} \text{ и } |\theta'_л| \le K_П. \quad (64)$$

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

7.5.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с использованием ОК приведена в таблице М.1 приложения М.

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

7.6.1 Эксперимент проводят при выполнении условий 5.7.1.1. Значение добавки должно соответствовать требованиям 5.7.1.2.

7.6.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода $2L$ результатов контрольных измерений[1)]: по L результатов контрольных измерений пробы и пробы с добавкой определяемого компонента ($L \ge 5$). Результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

7.6.3 Рассчитывают среднеарифметическое 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 $S^{д}_{x}$ и оценку смещения $\theta'_л$ (значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и значением добавки $C_д$) по формулам:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L}, \quad (65)$$

$$\overline{\overline{X}}' = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}'_l}{L}, \quad (66)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} \left(\overline{X}_l - \overline{\overline{X}}\right)^2}{L-1}}, \quad (67)$$

$$S_x^д = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} \left(\overline{X}'_l - \overline{\overline{X}}'\right)^2}{L-1}}, \quad (68)$$

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

$$\theta'_{л} = \bar{\bar{X}}' - \bar{\bar{X}} - C_{д}, \quad (69)$$

где $\bar{X}_l$ — l-й результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе, l = 1 ,..., L;

$\bar{X}'_l$ — l-й результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с добавкой, l = 1 ,..., L.

7.6.4 Рассчитывают нормативы контроля внутрилабораторной прецизионности при измерении содержания определяемого компонента в рабочей пробе и пробе с добавкой $К_{ВП}$, $К^{д}_{ВП}$ для доверительной вероятности P = 0,95 по формулам:

$$К_{ВП} = \mu(f)\,\sigma_{R_{Л},1}, \quad (70)$$

$$К^{д}_{ВП} = \mu(f)\,\sigma_{R_{Л},2}, \quad (71)$$

где $\sigma_{R_{Л},1}$ — значение СКО (точечной оценки показателя) внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе;

$\sigma_{R_{Л},2}$ — значение СКО (точечной оценки показателя) внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой;

$\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (см. таблицу 15);

f — число степеней свободы, $f = L - 1$.

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

$$К_{П} = \sqrt{\frac{\left(t_{табл}(f)\cdot S_x\right)^2}{L} + \left(\Delta_{c_{Л},1}\right)^2 + \frac{\left(t_{табл}(f)\cdot S^{д}_x\right)^2}{L} + \left(\Delta_{c_{Л},2}\right)^2}, \quad (72)$$

где $t(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента (см. таблицу Г.2 приложения Г);

$\pm\Delta_{c_{Л},1}$ ($\pm\Delta_{c_{Л},2}$) — значение интервальной оценки показателя правильности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (в пробе с добавкой).

7.6.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполнены следующие условия:

$$S_x \le К_{ВП},\ S^{д}_x \le К^{д}_{ВП} \text{ и } |\theta'_{л}| \le К_{П}. \quad (73), (74)$$

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

7.6.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием одной пробы) приведена в таблице М.2 приложения М.

7.7 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб (если показатели качества результатов анализа заданы в единицах измеряемых содержаний)

7.7.1 Эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода[1)] и выполнении условий 5.7.1.1.

[1)] При этом рабочие пробы должны быть стабильны на время проведения контрольных измерений.

7.7.2 При проведении эксперимента используют:

- рабочие пробы и пробы с добавкой, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа;
- добавки, отвечающие требованиям 5.7.1.2 для каждой рабочей пробы.

7.7.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой l ($l = \overrightarrow{1,L}$) рабочей пробы три результата контрольных измерений[1)] содержания определяемого компонента: два результата контрольных измерений рабочей пробы (основной $\overline{X}_{1l}$ и повторный $\overline{X}_{2l}$) и результат контрольного измерения рабочей пробы с внесенной добавкой $C_{Дl} - \overline{X}'_l$.

Примечание — Повторный результат контрольного измерения рабочей пробы и результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой могут быть получены в условиях повторяемости.

7.7.4 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{кl}$ и результат контрольной процедуры для контроля погрешности $K_{кl}$ по формулам:

$$R_{кl} = |\overline{X}_{1l} - \overline{X}_{2l}|; \quad (75)$$

$$K_{кl} = \overline{X}'_l - \overline{X}_{1l} - C_{Дl}. \quad (76)$$

7.7.5 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности S_x, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$, статистические оценки смещения $\theta'_л$ и точечной оценки показателя правильности результатов анализа S_c, норматив контроля величины точечной оценки показателя правильности результатов анализа K_{S_c}, норматив контроля правильности $K_П$ по формулам:

$$S_x = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{R_{кl}^2}{2L}}; \quad (77)$$

$$K_{ВП} = \mu(f)\,\sigma_{R_л}; \quad (78)$$

$$\theta'_л = \sum_{l=1}^{L} \frac{K_{кl}}{L}; \quad (79)$$

$$S_c = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{(K_{кl} - \theta'_л)^2}{L(L-1)}}; \quad (80)$$

$$K_{S_c} = \mu(f)\,\Delta_{c_л} / 2; \quad (81)$$

$$K_П = \sqrt{(t_{табл}(f) S_c)^2 + \Delta^2_{c_л}}, \quad (82)$$

где $\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для числа степеней свободы f ($f = L$ при расчете $K_{ВП}$, $f = L - 1$ при расчете K_{S_c}), указан в таблице 15;

$\sigma_{R_л}$ — СКО (точечная оценка показателя) внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах;

$t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = L - 1$ (см. таблицу Г.2 приложения Г);

$\pm\Delta_{c_л}$ — значение интервальной оценки показателя правильности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах ($\Delta_{c_л} = |\Delta_{c_{л,н}}| = \Delta_{c_{л,в}}$).

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

7.7.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполнены следующие условия:

$$S_x \le K_{ВП},\ S_c \le K_{S_c} \text{ и } |\theta'_л| \le K_П. \qquad (83), (84)$$

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

7.7.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием нескольких рабочих проб) приведена в таблице М.3 приложения М.

7.8 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб (если показатели качества результатов анализа заданы в относительных единицах для всего диапазона измерений)

7.8.1 Эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода[1)] и выполнении условий 5.7.1.1.

7.8.2 При проведении эксперимента используют добавки, отвечающие требованиям 5.7.1.2 и 7.7.2 для каждой пробы.

7.8.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой l ($l = \overrightarrow{1,L}$) рабочей пробы три результата контрольных измерений[2)] содержания определяемого компонента: два результата контрольных измерений рабочей пробы (основной $\overline{X}_{1l}$ и повторный $\overline{X}_{2l}$) и результат контрольного измерения рабочей пробы с внесенной добавкой $C_{Дl}$ — $\overline{X}'_l$.

Примечание — Повторный результат контрольного измерения рабочей пробы и результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой могут быть получены в условиях повторяемости.

7.8.4 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результаты контрольных процедур в относительных единицах: для контроля внутрилабораторной прецизионности — $R'_{к,оl}$ и для контроля погрешности — $K'_{к,оl}$ по формулам:

$$R'_{к,оl} = |\overline{X}_{1l} - \overline{X}_{2l}| \,/\, \overline{\overline{X}}, \qquad (85)$$

$$K'_{к,оl} = (\overline{X}'_l - \overline{X}_{1l} - C_{Дl}) / \sqrt{(\overline{X}'_l)^2 + (\overline{X}_{1l})^2}. \qquad (86)$$

7.8.5 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности $S_{X,о}$, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП,о}$, статистические оценки смещения $\theta'_{л,о}$ и точечной оценки показателя правильности результатов анализа $S_{c,о}$, норматив контроля величины точечной оценки показателя правильности результатов анализа $K_{S_{c,о}}$, норматив контроля правильности $K_{П,о}$ по формулам:

$$S_{X,о} = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{R'^{\,2}_{к,оl}}{2L}}; \qquad (87)$$

$$K_{ВП,о} = 0{,}01\ \mu(f)\ \sigma_{R_{л,отн}}; \qquad (88)$$

$$\theta'_{л,о} = \sum_{l=1}^{L} \frac{K'_{к,оl}}{L}; \qquad (89)$$

---

1) При этом рабочие пробы должны быть стабильны на время проведения контрольных измерений.

2) За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

$$S_{c,o} = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{\left(K'_{к,o_l} - \theta'_{л,o}\right)^2}{L(L-1)}}; \quad (90)$$

$$K_{s_{c,o}} = 0{,}01\ \mu(f)\ \delta_{c_л} / 2; \quad (91)$$

$$K_{П,o} = \sqrt{\left(t_{табл}(f) S_{c,o}\right)^2 + \left(0{,}01\delta_{c_л}\right)^2}, \quad (92)$$

где $\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для числа степеней свободы f ($f = L$ при расчете $K_{ВП}$, $f = L - 1$ при расчете K_{s_c}), приведен в таблице 15;

$\sigma_{R_{л,отн}}$ — СКО (точечная оценка показателя) внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, %;

$t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = L - 1$ (см. таблицу Г.2 приложения Г);

$\pm\ \delta_{c_л}$ — значение интервальной оценки показателя правильности результатов анализа в относительных единицах, % ($\delta_{c_л} = |\delta_{c_{л,н}}| = \delta_{c_{л,в}}$).

7.8.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполнены следующие условия:

$$S_{x,o} \le K_{ВП,o},\ S_{c,o} \le K_{s_{c,o}} \text{ и } |\theta'_{л,o}| \le K_{П,o}. \quad (93), (94), (95)$$

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

7.8.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием нескольких рабочих проб) в том случае если показатели качества результатов анализа заданы в относительных единицах для всего диапазона измерений, аналогична приведенной в таблице М.3 приложения М.

7.9 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода разбавления с использованием нескольких рабочих проб

7.9.1 Эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода[1)] и выполнении условий 5.8.1.1.

7.9.2 При проведении эксперимента используют рабочие пробы и разбавленные рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа (в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах).

7.9.3 Значение коэффициента разбавления η для каждой рабочей пробы должно удовлетворять требованиям 5.8.1.2 для каждой пробы.

7.9.4 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой l ($l = \overline{1,L}$) рабочей пробы три результата контрольных измерений[2)] содержания определяемого компонента: два результата контрольных измерений рабочей пробы (основной $\overline{X}_{1_l}$ и повторный $\overline{X}_{2_l}$) и результат контрольного измерения разбавленной рабочей пробы $\overline{X}'_l$.

Примечание — Повторный результат контрольного измерения рабочей пробы и результат контрольного измерения разбавленной рабочей пробы могут быть получены в условиях повторяемости.

---

1) При этом рабочие пробы должны быть стабильны на время проведения контрольных измерений.

2) За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

7.9.5 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l}$ и результат контрольной процедуры для контроля точности $К_{к,l}$ по формулам:

$$R_{к,l} = |\bar{X}_{1,l} - \bar{X}_{2,l}|; \quad (96)$$

$$К_{к,l} = \eta\bar{X}'_l - \bar{X}_{1,l} \quad (97)$$

- если показатель точности постоянен в единицах измеряемых содержаний;

или по формулам:

$$R'_{к,о,l} = |\bar{X}_{1,l} - \bar{X}_{2,l}| / \bar{\bar{X}}_l, \quad (98)$$

$$К'_{к,о,l} = (\eta\bar{X}'_l - \bar{X}_{1,l}) / \sqrt{(\eta\bar{X}'_l)^2 + (\bar{X}_{1,l})^2}, \quad (99)$$

где $\bar{\bar{X}}_l = \dfrac{\bar{X}_{1,l} + \bar{X}_{2,l}}{2}$ — если показатель точности постоянен в относительных единицах.

7.9.6 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности (S_X или $S_{X,о}$), норматив контроля внутрилабораторной прецизионности ($К_{ВП}$ или $К_{ВП,о}$), статистические оценки смещения ($\theta'_Л$ или $\theta'_{Л,о}$) и точечной оценки показателя правильности результатов анализа (S_c или $S_{c,о}$), норматив контроля величины точечной оценки показателя правильности результатов анализа ($К_{S_c}$ или $К_{S_{c,о}}$), норматив контроля правильности ($К_П$ или $К_{П,о}$) (если показатель точности задан в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах соответственно).

7.9.6.1 Если значения показателя точности заданы в единицах измеряемых содержаний, используют следующие формулы:

$$S_X = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{R_{к,l}^2}{2L}}; \quad (100)$$

$$К_{ВП} = \mu(f)\,\sigma_{R_Л}; \quad (101)$$

$$\theta'_Л = \sum_{l=1}^{L} \frac{К_{к,l}}{L}; \quad (102)$$

$$S_c = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{(К_{к,l} - \theta'_Л)^2}{L(L-1)}}; \quad (103)$$

$$К_{S_c} = \mu(f)\,\sigma_{c_Л} = \mu(f)\,\Delta_{c_Л} / 2; \quad (104)$$

$$К_П = \sqrt{(t_{табл}(f)S_c)^2 + \Delta^2_{c_Л}}, \quad (105)$$

где $\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для числа степеней свободы f ($f = L$ при расчете $К_{ВП}$, $f = L - 1$ при расчете $К_{S_c}$), указан в таблице 15;

$\sigma_{R_Л}$ — СКО (точечная оценка показателя) внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах;

$t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = L - 1$ (см. таблицу Г.2 приложения Г);

$\pm\,\Delta_{c_Л}$ — значение интервальной оценки показателя правильности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах ($\Delta_{c_Л} = |\Delta_{c_{Л,н}}| = \Delta_{c_{Л,в}}$);

$\sigma_{c_Л}$ — значение точечной оценки показателя правильности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах.

7.9.6.2 Если значения показателя точности заданы в относительных единицах используют следующие формулы:

$$S_{x,o} = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{R'^{2}_{к,o_l}}{2L}}; \quad (106)$$

$$K_{ВП,o} = 0{,}01\ \mu(f)\ \sigma_{R_{Л,отн}}; \quad (107)$$

$$\theta'_{л,o} = \sum_{l=1}^{L} \frac{K'_{к,o_l}}{L}; \quad (108)$$

$$S_{c,o} = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{\left(K'_{к,o_l} - \theta'_{л,o}\right)^2}{L(L-1)}}; \quad (109)$$

$$K_{s_{c,o}} = 0{,}01\ \mu(f)\ \sigma_{c_{Л,отн}} = 0{,}01\ \mu(f)\ \delta_{c_Л} / 2; \quad (110)$$

$$K_{П,o} = \sqrt{\left(t_{табл}(f) S_{c,o}\right)^2 + \left(0{,}01\delta_{c_л}\right)^2}, \quad (111)$$

где $\sigma_{R_{Л,отн}}$ — СКО (точечная оценка показателя) внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, %;

$\pm\delta_{c_Л}$ — значение интервальной оценки показателя правильности результатов анализа в относительных единицах, % ($\delta_{c_Л} = |\delta_{c_{Л,н}}| = \delta_{c_{Л,в}}$);

$\sigma_{c_{Л,отн}}$ — значение точечной оценки показателя правильности результатов анализа в относительных единицах.

7.9.7 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполнены следующие условия:

$$S_x \le K_{ВП}, \quad (112)$$

$$S_c \le K_{s_c} \quad (113)$$

$$\text{и } |\theta'_л| \le K_П, \quad (114)$$

- в том случае, когда показатель точности задан в единицах измеряемых содержаний;

$$S_{x,o} \le K_{ВП,o}, \quad (115)$$

$$S_{c,o} \le K_{s_{c,o}}, \quad (116)$$

$$\text{и } |\theta'_{л,o}| \le K_{П,o}, \quad (117)$$

- в том случае, когда показатель точности задан в относительных единицах.

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

7.9.8 Форма регистрации результатов контроля (если показатели качества результатов анализа заданы в единицах измеряемых содержаний) приведена в таблице М.4 приложения М.

7.10 Фактически обеспечиваемые в лаборатории значения показателей качества результатов анализа могут быть определены (уточнены) на основе объединения данных ряда экспериментов, проводимых при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа.

С этой целью формируют контрольные процедуры (для контроля внутрилабораторной прецизионности и для контроля точности) и рассчитывают их результаты на основе результатов контрольных измерений, полученных в экспериментах с использованием ОК или рабочих проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателей качества результатов анализа в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах. Число контрольных процедур, необходимое для достоверной оценки показателей качества результатов анализа (внутрилабораторной прецизионности, точности), определяют в соответствии с приложениями И, К. Расчет оценок показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с 6.3.2.5, 6.3.3.5—6.3.3.10 или в соответствии с приложением Л.

Если $\Delta'_л \le \Delta$ ($\delta'_л \le \delta$, $U'_л \le U$, $U'_{л,отн} \le U_{отн}$), то полученное значение $\Delta'_л$ ($\delta'_л$, $U'_л$, $U'_{л,отн}$ соответственно) может быть принято в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по А.5 или по А.6 приложения А.

Если $\Delta'_л > \Delta$ или $\delta'_л > \delta$ или $U'_л > U$ или $U'_{л,отн} > U_{отн}$ (что может быть следствием незначительного числа контрольных измерений при проведении отдельных экспериментов по проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа), то определяют и реализуют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа и принимают (при необходимости) решение об увеличении числа контрольных измерений при проведении последующей периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа.

8 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и точности результатов анализа

8.1 Контроль стабильности результатов анализа с применением алгоритмов ВСК по альтернативному признаку позволяет осуществлять контроль точности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.

8.2 При организации ВСК в зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля выбирают алгоритмы получения результатов контрольных процедур (по 5.5—5.10, 5.12).

8.3 При проведении ВСК используют одноступенчатый корректируемый план статистического контроля по альтернативному признаку для приемлемого уровня качества 10 % или 6,5 % по [12].

Примечания

1 Под приемлемым уровнем качества понимают максимальную долю дефектных результатов анализа (результатов анализа с точностью, не соответствующей установленным требованиям) в контролируемой партии рабочих проб, при которой стабильность результатов анализа не может быть подвергнута сомнению.

2 При анализе состава проб объектов окружающей среды целесообразно использовать план статистического контроля для приемлемого уровня качества 10 %, при анализе проб промышленного производства — 6,5 %.

8.4 Параметрами одноступенчатого плана ВСК по альтернативному признаку являются:

- контролируемый период;
- объем контролируемой совокупности результатов анализа рабочих проб (объем партии — N);
- число контрольных процедур (объем контрольной выборки — $n_в$), необходимых для оценки качества результатов анализа партии рабочих проб, выполняемых в течение контролируемого периода;
- нормативы ВСК — приемочные Ac и браковочные Re числа.

8.5 Приемочное число является критерием для признания результатов ВСК удовлетворительными. Под приемочным числом понимают число, равное допустимому числу дефектных результатов контрольных процедур в выборке $n_в$, при этом результат контрольной процедуры считают дефектным, если он превышает установленный для него норматив контроля.

Браковочное число является критерием для признания результатов ВСК неудовлетворительными (как правило, $Re = Ac + 1$).

8.6 Критерии определения объема контрольной выборки и значения приемочных и браковочных чисел в зависимости от объема партии и уровня контроля качества (нормальный, усиленный, ослабленный контроль) приведены в таблице 16 для приемлемого уровня качества 10 % и в таблице 17 для приемлемого уровня качества 6,5 %.

Таблица 16 — Критерии определения объема выборки и значения приемочного и браковочного чисел для приемлемого уровня качества 10 % (в соответствии с [12])

Объем партии (число результатов анализа) N	Объем выборки[1] $n_в$	Контроль			
		усиленный	нормальный	ослабленный	
		Приемочные числа[2] Ac		Приемочные числа Ac	Браковочные числа Re
От 2 до 8	2(2)	0	1	0	2
» 9 » 15	3(2)	1	1	0	2
» 16 » 25	5(2)	1	1	0	2
» 26 » 50	8(3)	1	2	1	3
» 51 » 90	13(5)	2	3	1	4
» 91 » 150	20(8)	3	5	2	5
» 151 » 280	32(13)	5	7	3	6
» 281 » 500	50(20)	8	10	5	8
» 501 » 1200	80(32)	12	14	7	10
» 1201 » 3200	125(50)	18	21	10	13
» 3201 » 10000	200(80)	18	21	10	13
» 10001 » 35000	315(125)	18	21	10	13
» 35001 » 150000	500(200)	18	21	10	13
» 150000 » 500000	800(315)	18	21	10	13
» 500001 и выше	1250(500)	18	21	10	13

[1] Объем выборки в скобках указан для ослабленного контроля.

[2] Браковочные числа $Re = Ac + 1$.

Таблица 17 — Критерии определения объема выборки и значения приемочного числа для приемлемого уровня качества 6,5 % (в соответствии с [12])

Объем партии (число результатов анализа) N	Объем выборки[1] $n_в$	Контроль			
		усиленный	нормальный	ослабленный	
		Приемочные числа[2] Ac		Приемочные числа Ac	Браковочные числа Re
От 2 до 8	2(2)	0	0	0	1
» 9 » 15	3(2)	0	0	0	1
» 16 » 25	5(2)	1	1	0	2
» 26 » 50	8(3)	1	1	0	2
» 51 » 90	13(5)	1	2	1	3
» 91 » 150	20(8)	2	3	1	4
» 151 » 280	32(13)	3	5	2	5
» 281 » 500	50(20)	5	7	3	6
» 501 » 1200	80(32)	8	10	5	8
» 1201 » 3200	125(50)	12	14	7	10

Окончание таблицы 17

Объем партии (число результатов анализа) N	Объем выборки[1] $n_в$	Контроль			
		усиленный	нормальный	ослабленный	
		Приемочные числа[2] Ac		Приемочные числа Ac	Браковочные числа Re
» 3201 » 10000	200(80)	18	21	10	13
» 10001 » 35000	315(125)	18	21	10	13
» 35001 » 150000	500(200)	18	21	10	13
» 150001 » 500000	800(315)	18	21	10	13
» 500001 и выше	1250(500)	18	21	10	13

[1] Объем выборки в скобках указан для ослабленного контроля.

[2] Браковочные числа $Re = Ac + 1$.

8.7 Для реализации алгоритма контроля проводят контрольные измерения[1] для получения результатов контрольных процедур, распределяя их по таблице случайных чисел или другим случайным образом среди рядовых анализов рабочих проб.

Примечание — Результаты контрольных измерений и результаты контрольных процедур для контроля точности и для контроля внутрилабораторной прецизионности получают независимо друг от друга.

8.8 Результаты контрольных процедур $К_к$ и значения нормативов контроля К при контроле точности рассчитывают в соответствии с выбранным алгоритмом получения результата контрольной процедуры по 5.5—5.10. Результаты контрольных процедур $R_к$ и значения нормативов контроля $R_л$ при контроле внутрилабораторной прецизионности рассчитывают в соответствии с 5.13.

8.9 Подсчитывают в выборке $n_в$ число d дефектных результатов контрольных процедур, т. е. результатов, для которых результат контрольной процедуры ($К_к$ или $R_к$) выходит за нормативы контроля (К или $R_л$):

$|К_к| > К$ — при контроле точности результатов анализа;

$R_к > R_л$ — при контроле внутрилабораторной прецизионности.

8.10 Полученное значение d сравнивают с приемочным числом Ac.

Если $d \le Ac$, то внутрилабораторную прецизионность (при контроле внутрилабораторной прецизионности) или точность результатов анализа (при контроле точности) партии рабочих проб, полученных в течение контролируемого периода, считают удовлетворительной.

Если $d \ge Re$, то внутрилабораторную прецизионность или точность результатов анализа признают неудовлетворительной.

В том случае, если внутрилабораторная прецизионность и/или точность результатов анализа признана неудовлетворительной, проведение анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и принимают меры по их устранению.

После выяснения и устранения возможных причин неудовлетворительной внутрилабораторной прецизионности или точности результатов анализа следует проверить выполнение условий переключения по 8.11.3.1 (при нормальном контроле) или по 8.11.3.4 (при ослабленном контроле), в случае необходимости осуществить соответствующее переключение.

Примечания

1 Если возможно, после выяснения и устранения причин неудовлетворительных результатов контроля может быть проведен повторный анализ партии рабочих проб (с получением того же числа результатов контрольных измерений), после чего повторена процедура контроля.

2 В некоторых случаях результаты измерений партии рабочих проб выдают заказчику или иному заинтересованному субъекту только после получения положительных результатов выборочного статистического контроля.

[1] За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.11.

8.11 Нормальный, усиленный и ослабленный контроль

8.11.1 На стадии внедрения в лаборатории ВСК используют нормальный уровень контроля качества (нормальный контроль).

Примечание — При освоении новых методик анализа (разработке новых НД на методики анализа) может быть целесообразным применение усиленного контроля.

8.11.2 Нормальный, усиленный, ослабленный контроль продолжают без изменения до тех пор, пока не будет выполнено одно из условий переключения (с нормального контроля — на ослабленный либо усиленный, с ослабленного либо усиленного контроля — на нормальный) по 8.11.3.1—8.11.3.4. Процедуры переключения применяют отдельно для контроля внутрилабораторной прецизионности и для контроля точности.

8.11.3 Процедуры и условия переключений (см. рисунок 1)

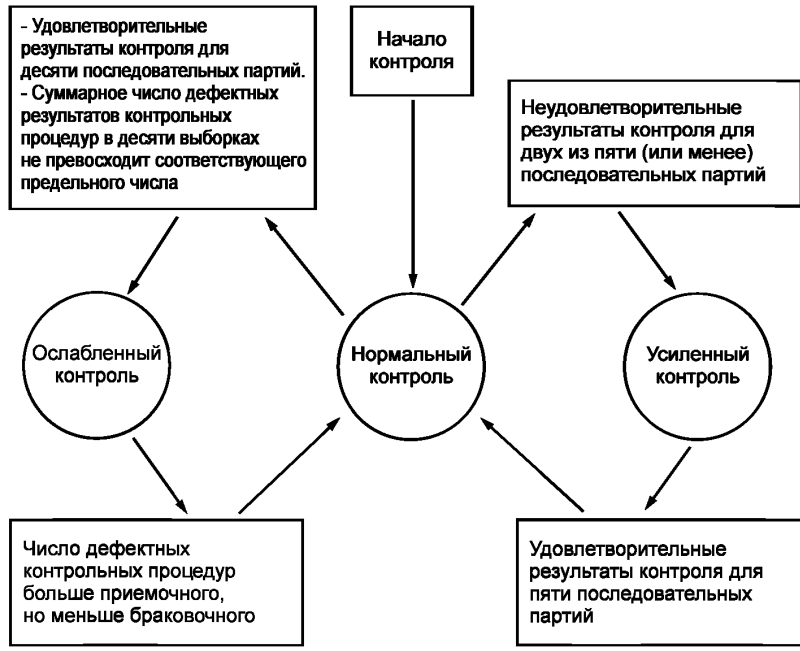


Рисунок 1 — Схема процедур и условий переключения по 8.11.3

8.11.3.1 Переключение с нормального на усиленный контроль

Нормальный контроль переключают на усиленный контроль в том случае, если признана неудовлетворительной внутрилабораторная прецизионность или точность для двух из пяти (или менее) последовательных партий результатов анализа.

8.11.3.2 Переключение с усиленного на нормальный контроль

Усиленный контроль переключают на нормальный контроль в том случае, если признана удовлетворительной внутрилабораторная прецизионность или точность результатов анализа в течение пяти последовательных контролируемых периодов подряд (для пяти последовательных партий результатов анализа).

8.11.3.3 Переключение с нормального на ослабленный контроль

Нормальный контроль допустимо переключить на ослабленный контроль в том случае, если одновременно выполнены два условия:

- признана удовлетворительной внутрилабораторная прецизионность или точность результатов анализа в течение десяти последовательных контролируемых периодов подряд (десяти последовательных партий результатов анализа);

- суммарное количество дефектных результатов контрольных процедур в десяти выборках, соответствующих этим партиям, не превосходит соответствующего предельного числа, указанного в таблице 18.

Таблица 18 — Предельные числа дефектных результатов контрольных процедур для перехода к ослабленному контролю

Объем десяти выборок	Предельное число при приемлемом уровне качества	
	10 %	6,5 %
20—29	0	0
30—49	0	0
50—79	2	0
80—129	4	2
130—199	8	4
200—319	14	8
320—499	24	14
500—799	40	25
800—1249	68	42
1250—1999	110	69
2000—3149	181	115

8.11.3.4 Переключение с ослабленного на нормальный контроль

Ослабленный контроль переключают на нормальный контроль в том случае, если число дефектных результатов контрольных процедур окажется больше приемочного числа, но меньше браковочного.

8.12 Схема реализации ВСК внутрилабораторной прецизионности (точности результатов анализа) для одной последовательной партии результатов анализа показана на рисунке 2.

8.13 Форма регистрации результатов ВСК внутрилабораторной прецизионности приведена в приложении Н. Результаты ВСК точности результатов анализа регистрируют аналогично.

8.14 Если при проведении ВСК используемые при расчете нормативов контроля (для выявления дефектных результатов контрольных процедур) показатели качества результатов анализа установлены также расчетным путем, то фактически обеспечиваемые в лаборатории значения этих показателей могут быть установлены на основе результатов контрольных процедур[1] ($R_{кл}$ — для внутрилабораторной прецизионности, $К_{кл}$ — для точности), полученных при реализации ВСК с использованием ОК или рабочих проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателей качества результатов анализа[2]. Число контрольных процедур, необходимое для достоверной оценки показателей качества результатов анализа (внутрилабораторной прецизионности, точности), определяют в соответствии с приложениями И, К. Расчет оценок показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с 6.3.2.5, 6.3.3.5—6.3.3.10 или в соответствии с приложением Л.

Если $\Delta'_л \le \Delta$ ($U'_л \le U$), то полученное значение $\Delta'_л$ ($U'_л$) принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по А.5 или по А.6 приложения А.

---

[1] Без учета дефектных результатов.

[2] Если показатели качества методики анализа постоянны в относительных единицах, то для оценивания показателей качества результатов анализа могут быть использованы результаты контрольных процедур в относительных величинах.

При последующем проведении ВСК установленные значения $\Delta_{Л}$, $\sigma_{R_Л}$ ($U_{Л}$, $u_{R_Л}$) используют при расчете нормативов контроля, соответствующих алгоритмам получения результатов контрольных процедур.

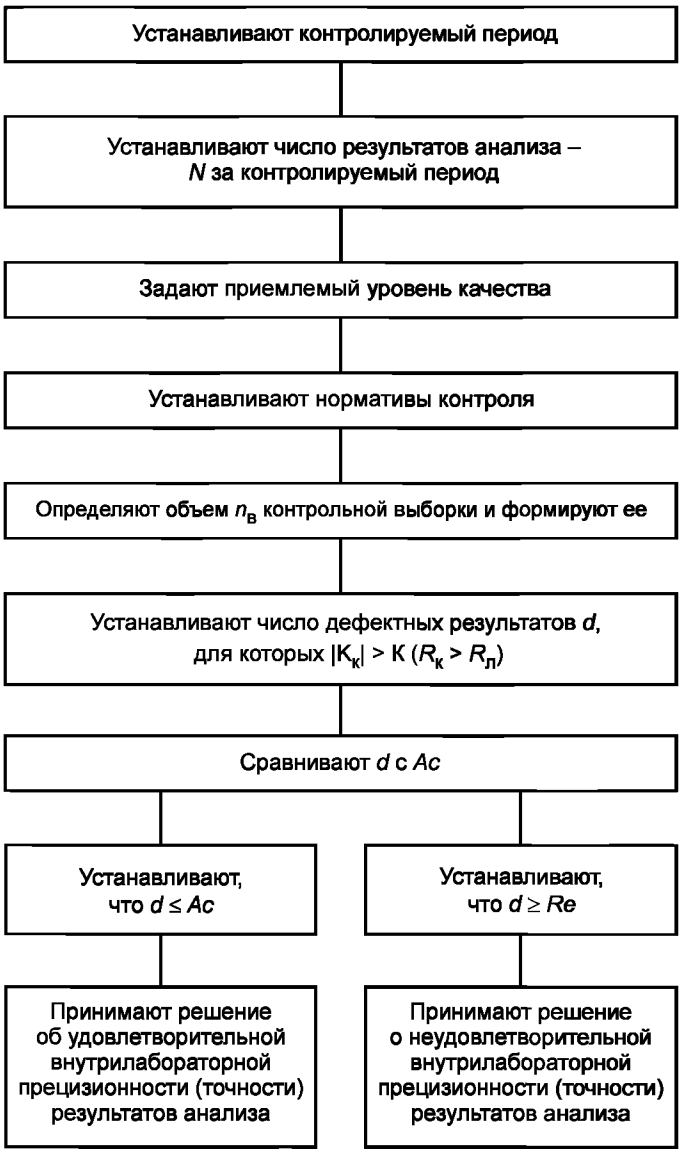


Рисунок 2 — Схема реализации ВСК внутрилабораторной прецизионности (точности) результатов анализа по альтернативному признаку для одной последовательной партии результатов анализа

Приложение А
(рекомендуемое)

Общие требования к организации эксперимента по установлению показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории

А.1 Оценку показателей качества результатов анализа проводит назначаемый руководителем лаборатории совет специалистов, в состав которого входят аналитики и метрологи, имеющие достаточный опыт в разработке и оценке метрологических характеристик методик анализа. Необходимо, чтобы специалисты, входящие в состав совета, владели:

- номенклатурой показателей качества методик и результатов анализа;
- формами представления и способами выражения показателей точности, правильности, прецизионности методик и результатов анализа;
- формами представления результатов анализа;
- расчетными и экспериментально-расчетными методами оценки показателей качества;
- основными методами измерений, положенными в основу методик анализа;
- методологией планирования и проведения метрологических исследований при реализации в лаборатории методики анализа.

А.2 Совет специалистов разрабатывает программу оценивания показателей качества результатов анализа. При разработке программы следует предусмотреть:

- перечень оцениваемых показателей качества;
- число образцов для оценивания;
- необходимое число серий результатов параллельных определений каждого образца;
- форму представления экспериментальных данных;
- сроки проведения эксперимента.

А.3 Рекомендуемые методы оценки показателей качества результатов анализа приведены в приложении Б[1)].

А.4 Результаты оценки показателей качества результатов анализа оформляют протоколом по А.5 (форма соответствует ситуации, при которой показатели качества установлены в виде характеристики погрешности и ее составляющих) или А.6 (форма соответствует ситуации, при которой показатели качества установлены в виде расширенной неопределенности и ее составляющих). Протокол утверждает руководитель лаборатории, применяющей методику, при наличии согласующей подписи представителя метрологической службы и (или) управляющего по качеству лаборатории, если последнему соответствующие функции переданы метрологической службой предприятия.

[1)] Для ситуации, в которой показатели качества оценивают в виде характеристики погрешности и ее составляющих. В том случае, когда показатели качества результатов анализа представляют в виде расширенной неопределенности и ее составляющих, для их оценивания может быть проведен эксперимент, описанный в приложении Б, при этом используют алгоритмы, аналогичные описанным в РМГ 61, 5.8.

А.5 Форма протокола оценки показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории (для того случая, когда показатель точности результатов анализа установлен в виде характеристики погрешности и ее составляющих)

Протокол

установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории[1), 2)]

Наименование лаборатории, применяющей данную методику

_____

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе

данных специального эксперимента, контрольных измерений,

ненужное зачеркнуть

полученных в период с _____ по _____.

Диапазон измерений и значения показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа:

Наименование и диапазон измерений определяемых компонентов[3)], _____ единиц измерений	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в виде СКО $\sigma_{R_Л}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью Р) $\Delta_{c_{Л,н}}$, $\Delta_{c_{Л,в}}$ или $\pm\Delta_{c_Л}$ при $\lvert\Delta_{c_{Л,н}}\rvert = \Delta_{c_{Л,в}}$	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью Р) $\Delta_{Л,н}$, $\Delta_{Л,в}$ или $\pm\Delta_Л$ при $\lvert\Delta_{Л,н}\rvert = \Delta_{Л,в}$

СОГЛАСОВАНО

Представитель метрологической службы предприятия (управляющий по качеству лаборатории)

_____

«_____»_____20_____г.

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель лаборатории

_____

«_____»_____20_____г.

1) Установленные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены по результатам внутреннего контроля. В этом случае необходимо оформление нового протокола, при этом ранее оформленный протокол считается утратившим силу.

2) В протокол установленных значений показателей качества результатов анализа заносят, при необходимости, полученные значения показателей качества результатов анализа, откорректированные с учетом факторов, оказывающих значимое влияние на результаты анализа и не учтенных при их оценивании по результатам контрольных процедур [например, погрешность (неопределенность) от неоднородности проб, если при проведении контроля точности использовались СО]. Откорректированные показатели качества результатов анализа не должны превышать показателей качества методики анализа.

3) Если методика предназначена для измерений содержаний одного показателя в объекте или значения показателей качества, методики измерений одинаковы для всех показателей, наименование определяемых компонентов допустимо не указывать.

А.6 Форма протокола оценки показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории (для того случая, когда показатель точности результатов анализа установлен в виде расширенной неопределенности и ее составляющих)

Протокол

установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории[1), 2)]

Наименование лаборатории, применяющей данную методику

_____

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе

данных специального эксперимента, контрольных измерений,

ненужное зачеркнуть

полученных в период с _____ по _____.

Диапазон измерений и значения показателя точности результатов анализа

Наименование и диапазон измерений определяемых компонентов[3)], _____ единиц измерений	Суммарная стандартная неопределенность u_c	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k =... U

Бюджет неопределенности измерений

Наименование и диапазон измерений определяемых компонентов[2)], _____ единиц измерений	Источник неопределенности	Оценка неопределенности по типу (А/В[4)])	Значение стандартной неопределенности	Коэффициент чувствительности[5)]

СОГЛАСОВАНО

Представитель метрологической службы предприятия (управляющий по качеству лаборатории)

_____

«_____»_____20_____г.

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель лаборатории

_____

«_____»_____20_____г.

---

1) Установленные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены по результатам внутреннего контроля. В этом случае необходимо оформление нового протокола, при этом ранее оформленный протокол считается утратившим силу.

2) В протокол установленных значений показателей качества результатов анализа заносят, при необходимости, полученные значения показателей качества результатов анализа, откорректированные с учетом факторов, оказывающих значимое влияние на результаты анализа и не учтенных при их оценивании по результатам контрольных процедур [например, погрешность (неопределенность) от неоднородности проб, если при проведении контроля точности использовались СО]. Откорректированные показатели качества результатов анализа не должны превышать показателей качества методики анализа.

3) Если методика предназначена для измерений содержаний одного показателя в объекте или значения показателей качества методики измерений одинаковы для всех показателей, наименование определяемых компонентов допустимо не указывать.

4) Указывают нужное (неопределенность по типу А или Б в соответствии с [13]).

5) Значения коэффициентов чувствительности для источников неопределенности от прецизионности и правильности (смещения) принимают равными 1.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методы оценки показателей качества результатов анализа (в виде характеристики погрешности и ее составляющих)

Б.1 В настоящих рекомендациях рассмотрены следующие методы оценки показателей качества результатов анализа:

- с помощью набора ОО;
- с применением метода добавок.

Б.2 Основные допущения при использовании методов оценки показателей качества результатов анализа

Б.2.1 Распределение случайной погрешности результата анализа принимают нормальным[1)].

Б.2.2 Распределение неисключенной систематической погрешности лаборатории принимают нормальным[2)].

Б.2.3 Распределение погрешности аттестованного значения ОО и аттестованного значения добавки принимают равномерным.

Б.2.4 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа.

Б.3 Метод оценки показателей качества результатов анализа с помощью набора образцов для оценивания

Б.3.1 Требования к образцам для оценивания

Б.3.1.1 В качестве образцов для оценивания используют СО или АС.

Б.3.1.2 ОО выбирают таким образом, чтобы содержание определяемого компонента в ОО позволило охватить весь диапазон анализа рабочих проб.

Примечание — В качестве ОО для оценки показателей прецизионности могут быть использованы как СО и АС, так и стабильные и однородные рабочие пробы.

Б.3.1.3 Общий состав ОО должен соответствовать области применения методики анализа.

Б.3.1.4 ОО стабильны во время проведения эксперимента.

Б.3.1.5 В общем случае число ОО — не менее трех.

Примечания

1 Если по априорным данным установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов анализа, выполняемых по методике, от измеряемого содержания (например, небольшой диапазон измерений) или получена информация о линейной зависимости погрешности от измеряемого содержания, то допускают использование одного или двух ОО соответственно.

2 Если для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа использованы рабочие пробы, то определение числа ОО для оценки показателя правильности результатов анализа проводят после установления значений показателя внутрилабораторной прецизионности для всего диапазона анализа рабочих проб.

Б.3.2 Порядок проведения эксперимента и форма представления результатов

Б.3.2.1 В соответствии с требованиями НД на методику анализа получают L результатов анализа аттестованной характеристики в пробах ОО, используемых при проведении эксперимента. Число результатов анализа устанавливают достаточным для обеспечения достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории[3)] [может быть определено по приложению И (см. таблицу И.3)[4)]].

[1)] На практике достаточно, чтобы распределение случайной погрешности было симметричным и одномодальным.

[2)] На практике достаточно, чтобы распределение систематической погрешности лаборатории было симметричным и одномодальным.

[3)] Оценку систематической погрешности лаборатории признают достоверной, если ее неопределенность не превышает 0,33.

[4)] При оценке характеристики случайной погрешности результатов анализа с использованием рабочих проб число результатов анализа может быть определено по таблице И.2.

При анализе каждого ОО соблюдают условия внутрилабораторной прецизионности, реализуемые в лаборатории (разные операторы, разное время, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т. д.). При этом число результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений) для результата анализа, соответствует установленному в методике для анализируемых проб.

Примечания

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

2 В том случае, если в процессе обработки результатов анализа и исключения резко выпадающих результатов данных для оценивания показателей качества оказывается недостаточно для их достоверной оценки, дополнительно получают необходимое число результатов анализа.

Б.3.2.2 Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме таблицы Б.1.

Примечание — Если методикой анализа предусмотрено внесение соответствующей поправки в результаты анализа, то в таблице Б.1 представляют исправленные результаты.

Таблица Б.1 — Результаты единичного анализа образцов для оценивания

Номер ОО ($\vec{m} = 1,M$)	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО), C_m	Погрешность аттестованного значения ОО, Δ_{0m}	Номер серии результатов единичного анализа ($\vec{l} = 1, L$)	Результат единичного анализа, полученный в условиях повторяемости (номер результата единичного анализа i, $\vec{i} = 1, n$)				
				1	...	i	...	n
1	C_1	Δ_{01}	1	X_{111}	...	X_{11i}	...	X_{11n}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{1L1}	...	X_{1Li}	...	X_{1Ln}
.	.		.	.	...	.	...	.
m	C_m	Δ_{0m}	1	X_{m11}	...	X_{m1i}	...	X_{m1n}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			l	X_{ml1}	...	X_{mli}	...	X_{mln}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{mL1}	...	X_{mLi}	...	X_{mLn}
.			.	.	...	.	...	.
M	C_M	Δ_{0M}	1	X_{M11}	...	X_{M1i}	...	X_{M1n}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{ML1}	...	X_{MLi}	...	X_{MLn}

Б.3.2.3 Оценка показателя повторяемости результатов анализа

Б.3.2.3.1 Рассчитывают среднеарифметическое значение X_{ml} и выборочную дисперсию S^2_{ml} результатов единичного анализа содержаний компонента в m-м ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_{mli}}{n}, \quad (Б.1)$$

$$S^2_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(X_{mli} - \bar{X}_{ml} \right)^2}{n-1} \quad (Б.2)$$

$m = 1,\ldots, M$; $l = 1,\ldots, L$.

Б.3.2.3.2 На основе полученных значений выборочных дисперсий $S^2_{m1}, \ldots, S^2_{mL}$ в m-м ОО проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Значение критерия Кохрена $G_{m\,(max)}$ рассчитывают по формуле

$$G_{m\,(max)} = \frac{(S^2_{ml})_{max}}{\sum_{l=1}^{L} S^2_{ml}} \quad (Б.3)$$

и сравнивают его с табличным значением этого критерия $G_{табл}$ для числа степеней свободы $\nu = n - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f = L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ (значения $G_{табл}$ приведены в таблице В.1).

Если $G_{m(max)} > G_{табл}$, то соответствующее $(S^2_{ml})_{max}$ из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют для следующего по величине S^2_{ml} и т. д. до тех пор, пока $G_{m(max)}$ не станет меньше либо равно $G_{табл}$.

Примечание — Целесообразно исключать из расчетов не более двух дисперсий, в противном случае необходимо проанализировать полученные данные.

Б.3.2.3.3 Неисключенные из расчетов S^2_{ml} считают однородными и по ним оценивают СКО[1)], характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-м ОО. Эти СКО рассчитывают по формуле

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} S^2_{m,l}}{L'}}, \quad (Б.4)$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений и L' — число неотброшенных дисперсий[2)].

Б.3.2.3.4 Показатель повторяемости результатов анализа в виде СКО $\sigma_{r_{Л},m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m-м ОО, устанавливают, принимая равным $S_{r,m}$

$$\sigma_{r_{Л},m} \approx S_{r,m}. \quad (Б.5)$$

Б.3.2.3.5 Установленные значения $\sigma_{r_{Л},m}$ сравнивают со значениями показателя повторяемости методики анализа $\sigma_{r,m}$.

В том случае, если $\sigma_{r_{Л},m} > \sigma_{r,m}$, делают вывод о недостаточном внедрении в лаборатории конкретной методики анализа и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

В том случае, если $\sigma_{r_{Л},m} \le \sigma_{r,m}$, показатель повторяемости результатов анализа принимают равным $\sigma_{r,m}$.

---

1) Стандартное отклонение повторяемости по [1].

2) Далее используют результаты анализа, соответствующие неотброшенным дисперсиям, при этом в настоящих рекомендациях использовано обозначение L, соответствующее числу неотброшенных дисперсий L'.

Б.3.2.3.6 Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости[1] — $r_{n,m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-м ОО, рассчитывают по формуле

$$r_{n,m} = Q(P,n)\, S_{r,m}, \qquad (Б.6)$$

где n — число параллельных определений, предусмотренных методикой анализа для получения результата анализа.

Значения $Q(P,n)$ для $P = 0,95$ приведены в таблице 4.

Б.3.2.4 Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

Б.3.2.4.1 Проводят проверку средних значений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, $\overline{X}_{m,l}$ на наличие выбросов по критерию Граббса.

а) Для результатов анализа каждого ОО $\{\overline{X}_{m,l},\ l = 1,..., L\}$ находят максимальное $\overline{X}_{m,\max}$ и минимальное $\overline{X}_{m,\min}$ значения.

Рассчитывают $\overline{\overline{X}}_m$ — общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности и их СКО $S_{R,m}$ по формулам:

$$\overline{\overline{X}}_m = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_{m,l}}{L}, \qquad (Б.7)$$

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(\overline{X}_{m,l} - \overline{\overline{X}}_m\right)^2}{L-1}}. \qquad (Б.8)$$

б) Рассчитывают статистики Граббса:

$$GR_{m,\max} = \frac{\overline{X}_{m,\max} - \overline{\overline{X}}_m}{S_m} \quad (Б.9) \quad \text{и} \quad GR_{m,\min} = \frac{\overline{\overline{X}}_m - \overline{X}_{m,\min}}{S_m} \qquad (Б.10), (Б.11)$$

и сравнивают их с критическим значением $GR_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $f = L$, соответствующего числу серий результатов анализа, и принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ (значения $GR_{\text{табл}}$ приведены в таблице Г.3 приложения Г).

Если $GR_{m,\max} > GR_{\text{табл}}$ или/и $GR_{m,\min} > GR_{\text{табл}}$, то соответствующие результаты $\overline{X}_{m,\max}$ или/и $\overline{X}_{m,\min}$ из дальнейших расчетов исключают.

в) Расчет по а) и б) продолжают до тех пор, пока не будут выполнены условия:

$$GR_{m,\max} \le GR_{\text{табл}} \text{ и } GR_{m,\min} \le GR_{\text{табл}}. \qquad (Б.12), (Б.13)$$

Примечания

1 Целесообразно исключать из расчетов не более двух результатов, в противном случае необходимо проанализировать полученные данные.

2 Допустима проверка на наличие выбросов с использованием других критериев.

Б.3.2.4.2 Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{R_л,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m-м ОО, устанавливают, принимая равным СКО средних арифметических значений по серии $\overline{X}_{m,l}$ неисключенных (по Б.3.2.4.1) результатов анализа — $S_{R,m}$:

$$\sigma_{R_л,m} \approx S_{R,m}. \qquad (Б.14)$$

Примечания

1 Если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то показатель внутрилабораторной прецизионности рассчитывают по формуле

[1] Значение предела повторяемости рассчитывают в том случае, если методикой анализа предусмотрено проведение параллельных определений, и используют при проверке приемлемости результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости.

$$\sigma_{R_{л},m} \approx \sqrt{S^2_{R,m} + \frac{S^2_{r,m}}{2}}. \quad (Б.15)$$

2 Если полученные значения показателя внутрилабораторной прецизионности меньше соответствующих значений показателя повторяемости, то допускается значения показателя внутрилабораторной прецизионности принимать равными значениям показателя повторяемости.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде предела внутрилабораторной прецизионности $R_{л,m}$ для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-м ОО, рассчитывают по формуле, аналогично приведенной в 5.13.4:

$$R_{л,m} = Q(P, 2) \cdot \sigma_{R_{л},m} = Q(0{,}95{,}2)\, \sigma_{R_{л},m} = 2{,}77\, \sigma_{R_{л},m}. \quad (Б.16)$$

Б.3.2.4.3 Значения показателей прецизионности результатов анализа для всего диапазона действия методики анализа могут быть определены в соответствии с Б.3.2.8.

Б.3.2.5 Оценка показателя правильности результатов анализа

Б.3.2.5.1 Рассчитывают значение смещения — $\theta_{л,m}$ лаборатории как разность между средним арифметическим значением результатов анализа $\overline{X}_m$ и аттестованным значением m-го ОО C_m

$$\theta_{л,m} = \overline{X}_m - C_m, \; m = 1, ..., M. \quad (Б.17)$$

Б.3.2.5.2 Рассчитывают значение t_m:

$$t_m = \frac{|\theta_{л,m}|}{\sqrt{\frac{S^2_{R,m}}{L} + \frac{\Delta^2_{от}}{3}}}, \quad (Б.18)$$

где $\Delta_{от}$ — погрешность аттестованного значения m-го ОО.

Полученное значение t_m сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Значения $t_{табл}(f)$ приведены в таблице В.2 приложения В.

Б.3.2.5.3 Если $t_m \le t_{табл}(f)$, то смещение незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равной нулю ($\theta_{л,m} = 0$).

Б.3.2.5.4 Если $t_m > t_{табл}(f)$, то смещение значимо на фоне случайного разброса.

В этом случае необходимо дополнительно проверить качество результатов проведенного эксперимента.

Б.3.2.5.5 При незначимости $\theta_л$ показатель правильности результатов анализа $\Delta_{c_л,m}$ (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-м ОО) для принятой вероятности $P = 0{,}95$ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{c_л,m} = 1{,}96 \cdot \sqrt{\frac{S^2_{R,m}}{L} + \frac{\Delta^2_{от}}{3}} = 1{,}96 \cdot \sigma_{c_л,m}, \quad (Б.19)$$

где 1,96 — здесь и далее, квантиль нормального распределения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Б.3.2.5.6 При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель правильности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{c_л,m} = \max\{|\theta_{л,m} - 1{,}96\, \sigma_{c_л,m}|, \; |\theta_{л,m} + 1{,}96\, \sigma_{c_л,m}|\} \quad (Б.20)$$

при условии, что учет $\theta_{л,m}$ не приведет к превышению показателя точности результатов анализа над показателем точности методики анализа.

Б.3.2.5.7 Если имеется информация о наличии значимых дополнительных факторов, влияющих на значение показателя правильности, но не учтенных при выполнении эксперимента, например информация о неадекватности используемых ОО объекту анализа, неоднородности объекта анализа по сравнению с ОО, то необходимо оценку степени влияния таких факторов провести с помощью отдельных экспериментов[1)] или с использованием априорной информации и расчет показателя правильности выполнить с учетом результатов проведенной оценки.

[1)] Эксперимент может быть проведен аналогично В.3.

Б.3.2.6 Оценка показателя точности результатов анализа

Показатель точности результатов анализа (для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m-м ОО) при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для принятой вероятности $P = 0,95$ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,m} = 1,96 \cdot \sqrt{\sigma^2_{R_л,m} + \sigma^2_{c_л,m}} = 1,96 \cdot \sigma(\Delta_{л,m}). \quad (Б.21)$$

Примечания

1 Здесь и далее при выполнении условия

$$\frac{\sigma_{c_л,m}}{\sigma_{R_л,m}} \le 1/3$$

показатель точности может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{л,m} = \pm 1,96\ \sigma_{R_л,m}. \quad (Б.22)$$

2 При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель точности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{л,m} = \max \{ | \theta_{л,m} - 1,96\ \sigma(\Delta_{л,m}) |, | \theta_{л,m} + 1,96\ \sigma(\Delta_{л,m}) | \}. \quad (Б.23)$$

Б.3.2.7 Установленные значения $\Delta_{л,m}$ сравнивают с приписанной характеристикой погрешности Δ_m. В том случае, если $\Delta_{л,m} > \Delta_m$, делают вывод о недостаточном внедрении в лаборатории конкретной методики анализа и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

Б.3.2.8 Установление характеристики погрешности результатов анализа во всем диапазоне анализа рабочих проб

Б.3.2.8.1 Устанавливают функциональную зависимость показателя точности результатов анализа при реализации методики анализа от содержаний определяемого компонента по значениям $\Delta_{л,m}$, C_m ($m = 1, ..., M$), проверяя при этом с использованием статистических критериев (например, t^*-критерия) адекватность устанавливаемой зависимости экспериментальным данным ($\Delta_{л,m}$, C_m).

Так, если определена линейная зависимость погрешности от содержаний определяемого компонента, то для расчета показателя точности результатов анализа в любой точке диапазона анализа рабочих проб используют выражение

$$\Delta_л(C) = \alpha_1 + \alpha_2 C, \quad (Б.24)$$

где параметры α_1 и α_2 могут быть найдены методом наименьших квадратов.

Б.3.2.8.2 Диапазон анализа рабочих проб (для практического удобства использования значений показателей качества результатов анализа) может быть разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением значений показателей качества результатов анализа от содержаний определяемого компонента можно пренебречь. Разбивку на поддиапазоны осуществляют на основе показателя внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_л,m}$. С этой целью осуществляют следующее:

- определяют во всем диапазоне анализа вид зависимости $\sigma_{R_л,m}$ от C_m аналогично Б.3.2.8.1;
- устанавливают границы поддиапазонов, для которых значения $\sigma_{R_л}$, соответствующие верхней и нижней границам поддиапазона, можно признать однородными, т. е. отношение максимальной дисперсии к минимальной не превосходит двух;
- на основе установленного вида зависимости $\Delta_л(C)$ определяют значения $\Delta_л$, соответствующие серединам поддиапазонов, на которые был разбит весь диапазон анализа рабочих проб (по значениям $\sigma_{R_л}$). Найденные значения $\Delta_л$ принимают постоянными в пределах установленных поддиапазонов.

Б.3.2.8.3 Если оценка характеристики случайной погрешности результатов анализа проведена с использованием рабочих проб, то необходимое число образцов для оценивания характеристики систематической погрешности лаборатории устанавливают с учетом числа поддиапазонов, на которые разбивают диапазон анализа рабочих проб (по значениям $\sigma_{R_л}$).

Б.3.2.8.4 При отсутствии выявляемой зависимости $\sigma_{R_л,m}$ от C_m устанавливают одно значение показателя внутрилабораторной прецизионности для всего диапазона. В этом случае для оценки показателя правильности допускают использование одного образца для оценивания.

Б.4 Метод оценки показателей качества результатов анализа с применением метода добавок

Б.4.1 Применение метода добавок позволяет провести оценивание мультипликативной (пропорционально изменяющейся) части систематической погрешности лаборатории.

Примечание — Использование способа допустимо, если на стадии предварительных исследований или по априорным данным установлено, что аддитивная (постоянная) часть систематической погрешности не вносит статистически значимого вклада в погрешность результата анализа.

Б.4.1.1 Образцами для оценивания служат рабочие пробы вещества (материала) и рабочие пробы вещества (материала) с известной величиной добавки[1)]. Специально приготовленные пробы с известной добавкой должны быть однородными, соответствовать составу проб веществ (материалов), погрешность (неопределенность) их приготовления не должна вносить дополнительную статистически значимую погрешность (неопределенность) в значения показателя правильности результатов анализа. Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не должно превышать верхней границы поддиапазона, в котором принято постоянство показателя воспроизводимости. Наименьшие допускаемые значения величины добавки в зависимости от значений показателя воспроизводимости в относительных единицах приведены в РМГ 61 (см. таблицу К.1 приложения К, вторая графа)[2)]. Рекомендации по определению массы (объема) вещества (материала) добавки приведены в приложении Е.

Распределение погрешности величины добавки (распределение возможных значений величины добавки) принимают равномерным.

Б.4.2 Оценка показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

Б.4.2.1 Оценку показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа проводят с использованием рабочих проб[3)]. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в Б.3.1—Б.3.2 и приложении А.

Б.4.2.2 На основе установленной зависимости $\sigma_{R_л}$ от содержания определяемого компонента с учетом Б.3.2.8.2 диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в пределах которых можно принять постоянство $\sigma_{R_л}$.

Б.4.3 Оценка показателя правильности результатов анализа

Б.4.3.1 Для оценки показателя правильности результатов анализа используют рабочие пробы вещества (материала) и рабочие пробы вещества (материала) с известной добавкой[2)]. Специально приготавливаемые пробы с известной добавкой однородны и соответствуют составу проб веществ (материалов). Погрешность их приготовления не вносит дополнительную систематически значимую погрешность в характеристику систематической погрешности лаборатории. Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не превышает верхней границы поддиапазона, в котором наблюдается (принято) постоянство характеристики внутрилабораторной прецизионности результатов анализа. При этом величина добавки удовлетворяет условию $C_д > 4\sigma_{R_л}$.

В общем случае объем (масса) каждой пробы, отобранной для приготовления образцов для оценивания, должен быть не менее $2L$ объема (массы), необходимого для получения одного результата анализа (L — предполагаемое число результатов анализа одного образца для оценивания).

Необходимый для расчета массив экспериментальных данных для каждого m-го поддиапазона с принятым постоянным значением показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа получают в соответствии с методикой анализа в виде серии L результатов анализа определяемого компонента в пробе без добавки $\overline{X}_l$ и в пробе с добавкой $\overline{X}'_l$, максимально варьируя при этом условия проведения анализа: разное время, разные операторы, разные наборы мерной посуды и т. д.

Примечание — Если методикой предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то $\overline{X}_l$ и $\overline{X}'_l$ представляют собой результаты анализа, средние из результатов параллельных определений.

Анализ пробы без добавки и пробы с добавкой проводят в одинаковых условиях, причем число L результатов анализа пробы и пробы с добавкой должно совпадать.

Выбор числа L результатов анализа осуществляют в соответствии с приложением И в зависимости от возможной неопределенности оценки показателя правильности методики анализа.

---

1) В качестве добавки используют СО или АС.

2) Для методик, значение точечной оценки показателя воспроизводимости которых превышает 25 % содержания компонента в исходной пробе, применение метода добавок для оценки показателя правильности не рекомендуется.

3) При этом используемые пробы должны быть однородны и стабильны во все время проведения эксперимента.

Таблица Б.2 — Результаты анализа проб и проб с добавкой при использовании метода добавок

Номер результата анализа l	Результат анализа пробы без добавки $\overline{X}_l$	Результат анализа пробы с добавкой $\overline{X}'_l$	Значение экспериментально найденной величины добавки $\overline{X}'_{д\,l} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l$
1	$\overline{X}_1$	$\overline{X}'_1$	$\overline{X}'_{д\,1} = \overline{X}'_1 - \overline{X}_1$
…	…	…	…
l	$\overline{X}_l$	$\overline{X}'_l$	$\overline{X}'_{д\,l} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l$
…	…	…	…
L	$\overline{X}_L$	$\overline{X}'_L$	$\overline{X}'_{д\,l} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l$

Б.4.3.2 Рассчитывают следующие величины:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L} \qquad (Б.25)$$

- среднее значение результатов анализа пробы без добавки;

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

- среднее значение результатов анализа пробы с добавкой;

$$\overline{\overline{X}}_д = \frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X}'_l - \overline{X}_l)}{L} \qquad (Б.27)$$

- среднее значение экспериментально найденной величины добавки;

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X}_l - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}} \qquad (Б.28)$$

- СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы без добавки;

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X}'_l - \overline{\overline{X}}')^2}{L-1}} \qquad (Б.29)$$

- СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы с добавкой;

$$\theta_л = \overline{\overline{X}}_д - C_д \qquad (Б.30)$$

- значение смещения, где $C_д$ — величина добавки;

$$t = \frac{|\theta_л|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}} \qquad (Б.31)$$

- рассчитанное значение t-критерия, где Δ_0 — погрешность аттестованного значения добавки к пробе.

Б.4.3.3 Расчетное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ (значения $t_{табл}(f)$ приведены в таблице В.2 приложения В).

Б.4.3.4 Если $t \le t_{табл}$, то значение смещения незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равным нулю ($\theta_л = 0$), систематическую погрешность лаборатории рассчитывают по формуле

$$\Delta_{c_л} = 1{,}96\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1{,}96\sigma_{c_л}. \quad (Б.32)$$

Б.4.3.5 При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель правильности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{c_л} = \max\{|\theta_л - 1{,}96\,\sigma_{c_л}|, |\theta_л + 1{,}96\,\sigma_{c_л}|\} \quad (Б.33)$$

при условии, что учет $\theta_л$ не приведет к превышению показателя точности результатов анализа над показателем точности методики анализа.

Б.4.4 Оценка показателя точности результатов анализа

Б.4.4.1 Показатель точности результатов анализа при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для принятой вероятности $P = 0{,}95$ рассчитывают по формуле

$$\Delta_л = 1{,}96 \cdot \sqrt{\sigma_{R_л}^2 + \sigma_{c_л}^2} = 1{,}96 \cdot \sigma(\Delta_л). \quad (Б.34)$$

Примечание — При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель точности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_л = \max\{|\theta_л - 1{,}96\,\sigma(\Delta_л)|, |\theta_л + 1{,}96\,\sigma(\Delta_л)|\}. \quad (Б.35)$$

Б.4.4.2 Проводят сравнение $\Delta_л$ с Δ аналогично Б.3.2.7.

Б.4.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов измерений значениям $\Delta_л$ устанавливают функциональную зависимость $\Delta_л$ от содержания определяемого компонента для всего диапазона измерений с учетом Б.3.2.8.

Приложение В
(справочное)

Пример выбора контролируемых составляющих бюджета неопределенности

Методика: Аттестованная методика измерений массовой доли кобальта в материале СО никелевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии.

Методика обладает следующими метрологическими характеристиками:

- диапазон измерений массовой доли кобальта от 0,01 % до 1,0 % включительно;
- относительное значение предела повторяемости для пяти результатов единичных измерений составляет 9,4 % ($r_{отн.}$ = 9,4 %);
- относительная расширенная неопределенность результатов измерений массовой доли кобальта при k = 2 для всего диапазона измерений составляет 4,9 % ($U_{отн.}$ = 4,9 %, k = 2).

Бюджет неопределенности измерений массовой доли кобальта приведен в таблице В.1.

Таблица В.1 — Бюджет неопределенности измерений массовой доли кобальта в материале СО состава никелевых сплавов

Источник неопределенности	Оценка неопределенности по типу А/В	Значение относительной стандартной неопределенности $u_{i\,отн.}$, %	Коэффициент влияния C_i
Прецизионность единичных измерений в условиях повторяемости	А	2,4	1
Смещение результатов измерений	А, В	0,2	1
Неоднородность материала СО	А	0,3	1

Методика измерений внедрена в лаборатории, по результатам внедрения установлено, что показатель точности результатов анализа не превышает показателя точности методики анализа и принят равным показателю точности методики анализа.

Внутренний контроль качества результатов измерений для рассматриваемой методики может осуществляться:

- на основе контроля качества всей процедуры измерений с использованием ОК (в этом случае, например, при реализации оперативного контроля процедуры анализа норматив оперативного контроля точности принимают равным значению расширенной неопределенности, соответствующей аттестованному значению ОК);
- путем проведения контроля только значимых составляющих бюджета неопределенности (при невозможности или экономической нецелесообразности создания или получения ОК). Анализ бюджета неопределенности, приведенного в таблице В.1, показал, что значимой составляющей бюджета неопределенности результатов измерений массовой доли кобальта в материале СО является прецизионность единичных измерений в условиях повторяемости. В этом случае целесообразно проводить контроль одной составляющей бюджета неопределенности — прецизионности единичных измерений в условиях повторяемости.

Приложение Г
(справочное)

Статистические таблицы

В данном приложении представлены таблицы, в которых приведены статистические данные.

Таблица Г.1 — Критерий Кохрена. Критические значения для доверительной вероятности $P = 0,95$

f	$\nu = n - 1$				
	1	2	3	4	5
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,590
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,360
9	0,638	0,478	0,403	0,358	0,329
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303
11	0,570	0,417	0,348	0,308	0,281
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262
13	0,515	0,371	0,307	0,271	0,243
14	0,492	0,352	0,291	0,255	0,232
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,220
16	0,452	0,319	0,262	0,230	0,208
17	0,434	0,305	0,250	0,219	0,198
18	0,418	0,293	0,240	0,209	0,189
19	0,403	0,281	0,230	0,200	0,181
20	0,389	0,270	0,220	0,192	0,174
21	0,377	0,261	0,212	0,185	0,167
22	0,365	0,252	0,204	0,178	0,160
23	0,354	0,243	0,197	0,172	0,155
24	0,343	0,235	0,191	0,166	0,149
25	0,334	0,228	0,185	0,160	0,144
26	0,325	0,221	0,179	0,155	0,140
27	0,316	0,215	0,173	0,150	0,135
28	0,308	0,209	0,168	0,146	0,131
29	0,300	0,203	0,164	0,142	0,127
30	0,293	0,198	0,159	0,138	0,124
31	0,286	0,193	0,155	0,134	0,120
32	0,280	0,188	0,151	0,131	0,117
33	0,273	0,184	0,147	0,127	0,114
34	0,267	0,179	0,144	0,124	0,111
35	0,262	0,175	0,140	0,121	0,108
36	0,256	0,172	0,137	0,118	0,106
37	0,251	0,168	0,134	0,116	0,103
38	0,246	0,164	0,131	0,113	0,101
39	0,242	0,161	0,129	0,111	0,099
40	0,237	0,158	0,126	0,108	0,097

Таблица Г.2 — Процентные точки распределения Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ (двусторонний критерий)

f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$
1	12,71	10	2,23	19	2,09	28	2,05
2	4,30	11	2,20	20	2,09	29	2,04
3	3,18	12	2,18	21	2,08	30	2,04
4	2,78	13	2,16	22	2,07	40	2,02
5	2,57	14	2,15	23	2,07	60	2,00
6	2,45	15	2,14	24	2,06	120	1,98
7	2,37	16	2,12	25	2,06	—	—
8	2,31	17	2,11	26	2,06	—	—
9	2,26	18	2,10	27	2,05	—	—

Таблица Г.3 — Критерий Граббса. Критические значения для доверительной вероятности $P = 0,95$

f	$GR_{табл}$	f	$GR_{табл}$	f	$GR_{табл}$	f	$GR_{табл}$
3	1,155	13	2,462	23	2,781	33	2,952
4	1,481	14	2,507	24	2,802	34	2,965
5	1,715	15	2,549	25	2,822	35	2,979
6	1,887	16	2,585	26	2,841	36	2,991
7	2,020	17	2,620	27	2,859	37	3,003
8	2,126	18	2,651	28	2,876	38	3,014
9	2,215	19	2,681	29	2,893	39	3,025
10	2,290	20	2,709	30	2,908	40	3,036
11	2,355	21	2,733	31	2,924	—	—
12	2,412	22	2,758	32	2,938	—	—

Приложение Д
(справочное)

Примеры реализации внутреннего контроля качества результатов анализа

Д.1 Пример оперативного контроля процедуры анализа с применением ОК

Методика: Методика измерений массовой доли железа в никеле (по ГОСТ 849) методом химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа с дугой постоянного тока в качестве источника возбуждения спектра (приведена в разделе 5 ГОСТ 6012).

Диапазон измерений массовой доли железа по методике составляет от 0,001 % до 1,0 % включительно.

Для контроля используют ОК, представляющий собой межгосударственный СО состава никеля МСО 1132:2005 (комплект VSN2, индекс СО VSN2-6).

СО VSN2-6 обладает следующими метрологическими характеристиками (для элемента железо):

- аттестованное значение массовой доли железа 0,0102 % (C = 0,0102 %);
- границы абсолютной погрешности аттестованного значения массовой доли железа при P = 0,95 составляют ± 0,0006 % ($\Delta_{Fe,CO}$ = ± 0,0006 %, P = 0,95), что согласно РМГ 93 соответствует расширенной неопределенности $U_{Fe,CO}$ при коэффициенте охвата, равном 2).

Показатель точности (расширенная неопределенность) методики анализа, соответствующий значению массовой доли железа, равному 0,010 %, согласно таблице 2 ГОСТ 6012 составляет 0,002 % (U = 0,002 %, k = 2).

Результаты контрольных измерений ОК получают на основе двух параллельных определений, расхождения между которыми не превышают предела повторяемости, установленного в таблице 2 ГОСТ 6012. Наименьшие разряды результатов измерений принимают такими же, как и наименьший разряд значения показателя точности.

Методика измерений внедрена в лаборатории, по результатам внедрения установлено, что показатель точности результатов анализа не превышает показателя точности методики анализа и принят равным показателю точности методики анализа.

Неопределенность аттестованного значения выбранного СО позволяет реализовать алгоритм оперативного контроля процедуры измерений массовой доли железа с применением ОК, так как она не значима на фоне показателя точности методики измерений.

В качестве норматива оперативного контроля процедуры анализа используют значения расширенной неопределенности (при k = 2). Норматив контроля К составляет 0,002 %.

Согласно методике измерений проведено контрольное измерение массовой доли железа в ОК и получен результат контрольного измерения, равный 0,011 % ($\overline{X}$ = 0,011 %).

Результат контрольной процедуры равен

$$К_к = \overline{X} - C, \quad (Д.1)$$

$$К_к = 0{,}011\ \% - 0{,}0102\ \% = 0{,}0008\ \% \approx 0{,}001\ \%. \quad (Д.2)$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$К = U, \quad (Д.3)$$

$$К = 0{,}002\ \%. \quad (Д.4)$$

Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля. Результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \le К, \quad (Д.5)$$

$$0{,}001\ \% \le 0{,}002\ \%. \quad (Д.6)$$

Процедуру измерений массовой доли железа в никеле признают удовлетворительной.

Д.2 Примеры построения контрольных карт Шухарта

Д.2.1 Пример 1

Построение контрольных карт Шухарта по контролю точности, внутрилабораторной прецизионности и повторяемости с использованием образца для контроля в относительных величинах и расчет новых значений показателей качества результатов анализа для методики определения содержания кадмия в сухом молоке.

1) Методика: используется аттестованная методика измерений определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) в продуктах пищевых и продовольственном сырье инверсионно-вольтамперометрическими методами.

2) Метрологические характеристики методики приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1

Диапазон определяемых содержаний кадмия, мг/кг	Показатель точности (при P = 0,95) δ, %	Предел повторяемости $r_{2,отн}$, %	Предел воспроизводимости $R_{отн}$, %
от 0,005 до 1,5 вкл.	32	35	42

За результат анализа принимают среднее значение из результатов двух параллельных определений.

3) Средство контроля: в качестве ОК используют СО сухого молока с массовой долей кадмия (C = 0,015 мг/кг).

4) Расчет числа результатов контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа, осуществляют следующим образом:

а) Рассчитывают величину $\gamma = \sqrt{(\gamma^*)^2 + \left(\frac{n-1}{n}\right)}$, (Д.7)

где n — число результатов параллельных определений, заданное в методике:

$$\gamma^* = \frac{\sigma_{R_{л,отн}}}{\sigma_{r,отн}}, \quad (Д.8)$$

$$\sigma_{R_{л},отн} = 0{,}84\,\frac{R_{отн}}{2{,}77} = 0{,}84\,\frac{42\ \%}{2{,}77} = 13\ \%, \quad (Д.9)$$

$$\sigma_{r,отн} = \frac{r_{2,отн}}{2{,}77} = \frac{35\ \%}{2{,}77} = 13\ \%, \quad (Д.10)$$

$$\gamma^* = \frac{13\ \%}{13\ \%} = 1{,}0, \quad (Д.11)$$

$$\gamma = \sqrt{(1{,}0)^2 + \frac{2-1}{2}} = 1{,}2. \quad (Д.12)$$

б) Число результатов контрольных процедур L, необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа, определяют по таблицам приложения И или рассчитывают по формулам приложения К:

- для оценки показателя правильности — 23;
- для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности — 11;
- для оценки показателя повторяемости — 18.

5) Расчет границ регулирования контрольных карт Шухарта производят следующим образом:

а) Для контрольной карты для контроля повторяемости:

средняя линия, $r'_{ср,о} = a_2\ 0{,}01\ \sigma_{r,отн} = 1{,}128 \cdot 0{,}01 \cdot 13 = 0{,}15$;

предел предупреждения, $r'_{пр,о} = A_{1,2}\ 0{,}01\ \sigma_{r,отн} = 2{,}834 \cdot 0{,}01 \cdot 13 = 0{,}37$;

предел действия, $r'_{д,о} = A_{2,2}\ 0{,}01\ \sigma_{r,отн} = 3{,}686 \cdot 0{,}01 \cdot 13 = 0{,}48$.

б) Для контрольной карты для контроля внутрилабораторной прецизионности:

средняя линия, $R'_{ср,о} = a_2\ 0{,}01\ \sigma_{R,л,отн} = 1{,}128 \cdot 0{,}01 \cdot 13 = 0{,}15$;

предел предупреждения, $R'_{пр,о} = A_{1,2}\ 0{,}01\ \sigma_{R,л,отн} = 2{,}834 \cdot 0{,}01 \cdot 13 = 0{,}37$;

предел действия, $R'_{д,о} = A_{2,2}\ 0{,}01\ \sigma_{R,л,отн} = 3{,}686 \cdot 0{,}01 \cdot 13 = 0{,}48$.

в) Для контрольной карты для контроля точности:

пределы предупреждения $К'_{пр,о} = 0{,}01\ \delta_л = 0{,}01 \cdot 0{,}84\delta = 0{,}01 \cdot 0{,}84 \cdot 32 = \pm\ 0{,}27$;

пределы действия $К'_{д,о} = \pm\ 0{,}41$.

Данные для построения контрольных карт Шухарта приведены в таблице Д.3. Контрольные карты представлены на рисунках Д.1, Д.2, Д.3.

6) Расчет новых значений показателей качества результатов анализа выполняют следующим образом:

а) Расчет новых значений показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с 6.3.2.5, 6.3.2.6, 6.3.3.5—6.3.3.10 с использованием значений результатов контрольных процедур, приведенных в таблице Д.3:

$$\sigma'_{R_{л,отн}} = 100\sqrt{\frac{\sum_{l=2}^{30}(R'_{к,o_l})^2}{2 \cdot 29}} = 12\ \%; \qquad (Д.13)$$

$$\theta'_{л,отн} = 100\,\frac{\sum_{l=1}^{30} K'_{К,o}}{30} = 1{,}0\ \%; \qquad (Д.14)$$

$$\sigma'_{c_{л,отн}} = 100\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{30}\left(K'_{к,o_l} - \frac{\theta'_{л,отн}}{100}\right)^2}{30(30-1)}} = 2{,}2\ \%; \qquad (Д.15)$$

$$t = \frac{|\theta'_{л,отн}|}{\sigma'_{с,л,отн}} = 0{,}45; \qquad (Д.16)$$

$t_{табл.} = 2{,}04$, для числа степеней свободы $f = 30 - 1 = 29$; (Д.17)

$$t < t_{табл} \qquad (Д.18)$$

$$\delta'_{с,л} = 4{,}3\ \%; \qquad (Д.19)$$

$$\delta_л = 1{,}96\sqrt{\left(\sigma'_{R,л,отн}\right)^2 + \left(\sigma'_{с,л,отн}\right)^2} = 1{,}96\sqrt{(12)^2 + (2{,}2)^2} = 24\ \%; \qquad (Д.20)$$

$$\sigma'_{r,л,отн} = 100\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{30}(r'_{к,o_l})^2}{2 - 29}} = 11\ \% \qquad (Д.21)$$

(число результатов контрольных процедур — 29, исключен результат контрольной процедуры $l = 10$, вышедший за предел действия).

7) Сравнение показателей качества результатов анализа с ранее установленными представлено в нижеследующей таблице Д.2

Таблица Д.2

Показатели качества, установленные	Показатель (СКО) повторяемости, %	Показатель (СКО) воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности), %	Показатель точности, %
В НД на методику	13	15[1)]	32
Расчетным путем по 4.5.3, примечание	13	13[2)]	27
На основе результатов контрольных процедур полученных при построении карт Шухарта	11	12[2)]	24

[1)] Показатель СКО воспроизводимости.

[2)] Показатель внутрилабораторной прецизионности.

Таблица Д.3 — Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля точности, для контроля внутрилабораторной прецизионности и повторяемости результатов измерений с использованием ОК (расчет величин в относительных единицах) и результаты интерпретации данных контрольных карт

Объект			Молоко сухое							
Определяемый показатель			Массовая доля кадмия							
Методика анализа			аттестованная методика измерений определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) в продуктах пищевых и продовольственном сырье инверсионно-вольтамперометрическими методами							
Единица измерения			мг/кг							
Период заполнения контрольной карты			10.01.12–21.12.12							
Аттестованное значение образца для контроля			0,015							
Контрольная карта:			для контроля повторяемости		для контроля внутрилабораторной прецизионности		для контроля точности			
Пределы предупреждения			$r'_{ср,о}$ = 0,37		$R'_{ср,о}$ = 0,37		$К'_{ср,о}$ = ± 0,27			
Пределы действия			$r'_{пр,о}$ = 0,48		$R'_{пр,о}$ = 0,48		$К'_{пр,о}$ = ± 0,41			
Средняя линия			$r'_{д,о}$ = 0,15		$R'_{д,о}$ = 0,15		$К'_{д,о}$ = 0			
Номер контрольного измерения l	Результаты параллельных определений X_l		Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры			Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения			Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	1-го контрольного определения $X_{l,1}$	2-го контрольного определения $X_{l,2}$		для контроля повторяемости $r_{к,l} = \frac{X_{l,max} - X_{l,min}}{\overline{X}}$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l} = \frac{\lvert \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \rvert}{\overline{X}}$	для контроля точности $К_{к,l} = \frac{\overline{X}_l - C}{C}$	при контроле повторяемости	при контроле внутрилабораторной прецизионности	при контроле точности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,015	0,017	0,0160	0,13	—	0,067	—	—	—	—
2	0,0158	0,0136	0,0147	0,15	0,085	–0,020	—	—	—	—
3	0,0162	0,0166	0,0164	0,025	0,11	0,094	—	—	—	—
4	0,0159	0,0179	0,0169	0,12	0,030	0,13	—	—	—	—
5	0,0171	0,0169	0,0170	0,012	0,0059	0,14	—	—	—	—
6	0,0150	0,0144	0,0147	0,041	0,15	– 0,020	—	—	—	—
7	0,0175	0,0185	0,0180	0,056	0,20	0,20	—	—	—	—

Продолжение таблицы Д.3

Номер контрольного измерения l	Результаты параллельных определений X_l		Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры			Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения			Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	1-го контрольного определения $X_{l,1}$	2-го контрольного определения $X_{l,2}$		для контроля повторяемости $r_{к,l} = \frac{X_{l,\max} - X_{l,\min}}{\overline{X}}$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l} = \frac{\lvert \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \rvert}{\overline{X}}$	для контроля точности $К_{к,l} = \frac{\overline{X}_l - C}{C}$	при контроле повторяемости	при контроле внутрилабораторной прецизионности	при контроле точности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	0,0122	0,0148	0,0135	0,20	0,29	– 0,10	—	—	—	—
9	0,0138	0,0120	0,0129	0,14	0,046	– 0,14	—	—	—	—
10	0,0076	0,0125	0,0101	0,49	0,25	– 0,33	Сверх предела действия	—	Сверх предела предупреждения	Одна точка за пределом действия на карте по контролю повторяемости
11	0,0125	0,0135	0,0130	0,077	0,26	– 0,14	—	—	—	—
12	0,0180	0,0210	0,0195	0,16	0,40	0,30	—	Сверх предела предупреждения	Сверх предела предупреждения	Две из трех последовательных точек за пределом предупреждения на карте по контролю точности
13	0,0151	0,0147	0,0149	0,027	0,27	– 0,0067	—	—	—	—
14	0,0176	0,0150	0,0163	0,16	0,090	0,087	—	—	—	—
15	0,0155	0,0167	0,0161	0,075	0,013	0,074	—	—	—	—
16	0,0159	0,0159	0,0159	0	0,013	0,060	—	—	—	—
17	0,0150	0,0162	0,0156	0,077	0,019	0,040	—	—	—	—
18	0,0130	0,0178	0,0154	0,32	0,013	0,027	—	—	—	—

Окончание таблицы Д.3

Номер контрольного измерения l	Результаты параллельных определений, X_l		Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры			Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения			Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	1-го контрольного определения $X_{l,1}$	2-го контрольного определения $X_{l,2}$		для контроля повторяемости $r_{к,l} = \frac{X_{l,\max} - X_{l,\min}}{\overline{X}}$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l} = \frac{\lvert \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \rvert}{\overline{X}}$	для контроля точности $К_{к,l} = \frac{\overline{X}_l - C}{C}$	при контроле повторяемости	при контроле внутрилабораторной прецизионности	при контроле точности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
19	0,0152	0,0148	0,0150	0,027	0,027	0,00	—	—	—	Шесть убывающих точек подряд на карте по контролю точности
20	0,0167	0,0123	0,0145	0,31	0,034	– 0,034	—	—	—	—
21	0,0167	0,0169	0,0168	0,012	0,15	0,12	—	—	—	—
22	0,0150	0,0120	0,0135	0,23	0,22	– 0,10	—	—	—	—
23	0,0160	0,0156	0,0158	0,026	0,16	0,054	—	—	—	—
24	0,0130	0,0133	0,0132	0,023	0,18	– 0,12	—	—	—	—
25	0,0151	0,0147	0,0149	0,027	0,12	–0,0067	—	—	—	—
26	0,0160	0,0176	0,0168	0,096	0,12	0,12	—	—	—	—
27	0,0131	0,0147	0,0139	0,12	0,19	– 0,074	—	—	—	—
28	0,0145	0,0151	0,0148	0,041	0,063	– 0,014	—	—	—	—
29	0,0140	0,0130	0,0135	0,075	0,092	– 0,10	—	—	—	—
30	0,0154	0,0156	0,0155	0,013	0,14	0,034	—	—	—	—

**Контрольная карта Шухарта.
Контроль точности результатов измерений с использованием ОК (в относительных единицах).
Определение содержания кадмия в сухом молоке**

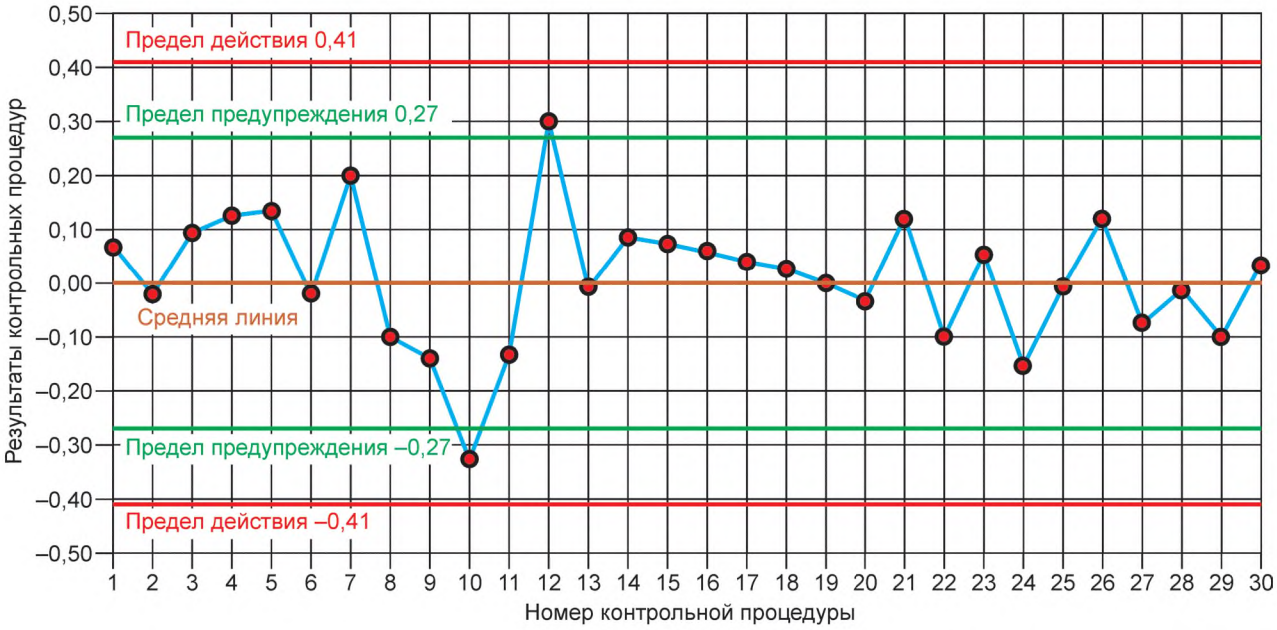


Рисунок Д.1

**Контрольная карта Шухарта.
Контроль стабильности внутрилабораторной прецизионности результатов измерений
с использованием ОК (в относительных единицах). Определение содержания кадмия в сухом молоке**

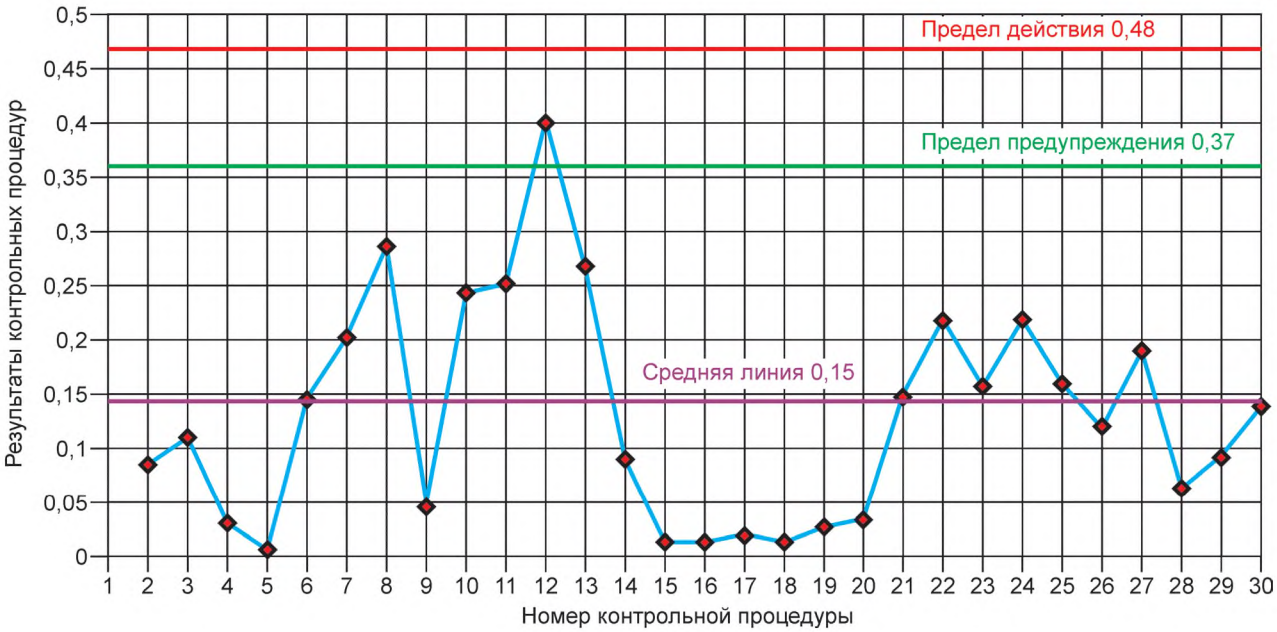


Рисунок Д.2

**Контрольная карта Шухарта.
Контроль повторяемости результатов измерений с использованием ОК (в относительных единицах).
Определение содержания кадмия в сухом молоке**

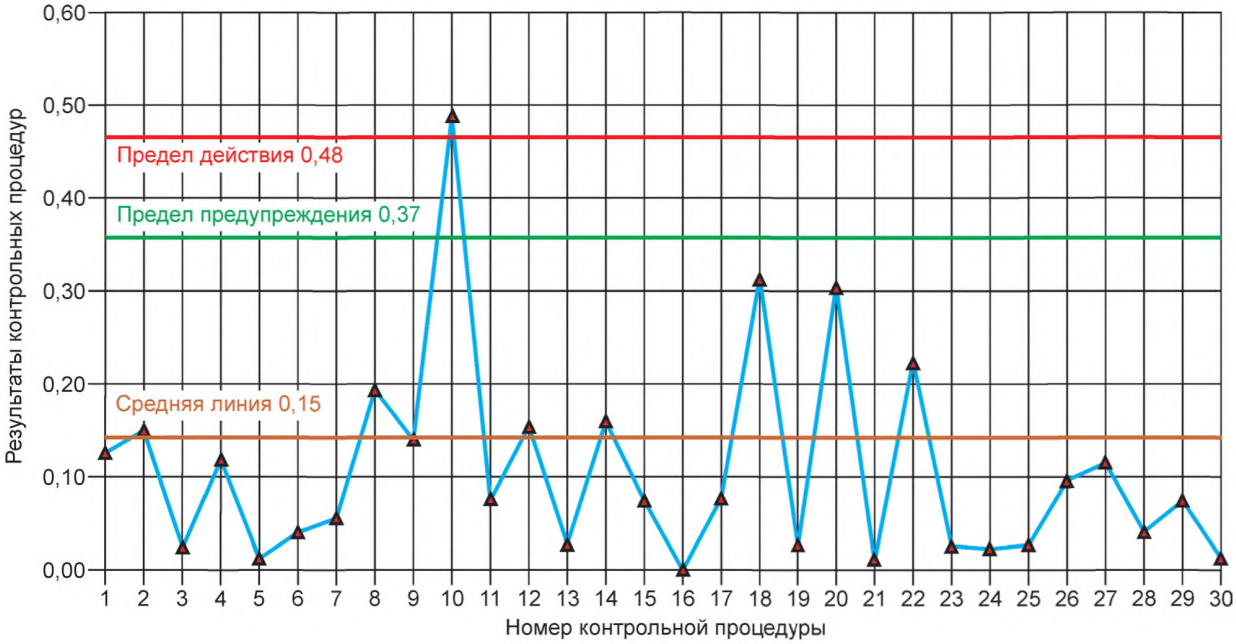


Рисунок Д.3

Д.2.2 Пример 2

Построение контрольных карт Шухарта по контролю точности и внутрилабораторной прецизионности с использованием разных рабочих проб методом добавок в единицах измеряемых содержаний и расчет новых значений показателей качества результатов анализа для методики определения бензойной кислоты (консервант Е 210) в продуктах переработки плодов и овощей (кетчуп).

1) Методика: в соответствии с техническим регламентом таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» используется ГОСТ 30669.

2) Метрологические характеристики методики представлены в таблице Д.4

Таблица Д.4

Диапазон определяемых содержаний бензойной кислоты, мг/кг	Показатель точности (при $P = 0,95$) Δ, мг/кг	Предел повторяемости r_2, мг/кг	Предел воспроизводимости R, мг/кг
От 100 до 500 вкл.	15	17	20
Св. 500 до 1000 вкл.	40	45	55

За результат анализа принимают среднее значение из результатов двух параллельных определений, округленное до целого значения.

3) В качестве средств контроля используют рабочие пробы кетчупа, содержащие бензойную кислоту, используемую как консервант. В качестве добавки использована бензойная кислота, соответствующая ГОСТ 10521, квалификации ч.д.а. Навеску бензойной кислоты добавляют в навеску кетчупа, после чего смесь тщательно перемешивают и анализируют.

4) Контролируемый диапазон

1-й контролируемый диапазон: массовая доля бензойной кислоты, мг/кг, от 100 до 500 включ.

Рассчитывают (с учетом примечания 4.5.3) величину показателя точности результатов анализа, СКО внутрилабораторной прецизионности, СКО повторяемости:

$$\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta = 0,84 \cdot 15 \text{ мг/кг} = 13 \text{ мг/кг}; \quad (Д.22)$$

$$\sigma_R = \frac{R}{Q(P,n)} = \frac{20 \text{ мг/кг}}{2,77} = 7,2 \text{ мг/кг}; \quad (Д.23)$$

$$\sigma_{R,л} = 0,84 \cdot \sigma_R = 0,84 \cdot 7,2 \text{ мг/кг} = 6,0 \text{ мг/кг}; \quad (Д.24)$$

$$\sigma_r = \frac{r}{Q(P,n)} = \frac{17 \text{ мг/кг}}{2,77} = 6,1 \text{ мг/кг}. \quad (Д.25)$$

2-й контролируемый диапазон: массовая доля бензойной кислоты, мг/кг, свыше 500 до 1000 мг/кг включ.

Рассчитывают (с учетом примечания 4.5.3) величину показателя точности результатов анализа, СКО внутрилабораторной прецизионности, СКО повторяемости:

$$\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta = 0,84 \cdot 40 \text{ мг/кг} = 34 \text{ мг/кг}; \quad (Д.26)$$

$$\sigma_R = \frac{R}{Q(P,n)} = \frac{55 \text{ мг/кг}}{2,77} = 20 \text{ мг/кг}; \quad (Д.27)$$

$$\sigma_{R,л} = 0,84 \cdot \sigma_R = 0,84 \cdot 20 = 17 \text{ мг/кг}; \quad (Д.28)$$

$$\sigma_r = \frac{r}{Q(P,n)} = \frac{45 \text{ мг/кг}}{2,77} = 16 \text{ мг/кг}. \quad (Д.29)$$

5) Расчет величины добавок

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию

$$C_д > \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}},$$

где $\Delta_{л,\bar{X}}$ — показатель точности результата анализа пробы без добавки;

$\Delta_{л,\bar{X}}$ — показатель точности результата анализа пробы с добавкой (расчетное значение).

1-й контролируемый диапазон: результаты анализа проб с добавкой и без добавки должны находиться в первом контролируемом диапазоне:

$$C_д > 13 + 13 = 26 \text{ мг/кг}.$$

Выбирают величину добавки для каждой из проб, с содержанием бензойной кислоты в границах 1-го диапазона, от 70 до 100 мг/кг, с учетом того, чтобы содержание бензойной кислоты в пробе с добавкой не превысило значение верхней границы диапазона.

2-й контролируемый диапазон: результаты анализа проб с добавкой и без добавки должны находиться во 2-м контролируемом диапазоне:

$$C_д > 34 + 34 \text{ мг/кг} = 68 \text{ мг/кг}.$$

Выбирают величину добавки, постоянную для всех проб с содержанием бензойной кислоты в границах 2-го диапазона, 230 мг/кг, с учетом того, чтобы содержание бензойной кислоты в пробе с добавкой не превысило значение верхней границы диапазона.

6) Расчет числа результатов контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа.

1-й контролируемый диапазон:

$$\gamma^* = \frac{\sigma_{R,л}}{\sigma_r} = \frac{6,0}{6,1} = 0,98; \quad (Д.30)$$

$$\gamma = \sqrt{(0,98)^2 + \frac{2-1}{2}} = 1,2. \quad (Д.31)$$

Число результатов контрольных процедур L, необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа, определяют по таблицам приложения ИК или рассчитывают по формулам приложения К:

- для оценки показателя правильности — 23;
- для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности — 11.

2-й контролируемый диапазон:

$$\gamma^* = \frac{\sigma_{R,л}}{\sigma_r} = \frac{16,7}{16,2} = 1,03; \quad (Д.32)$$

$$\gamma = \sqrt{(1,03)^2 + \frac{2-1}{2}} = 1,25 \quad (Д.33)$$

- для оценки показателя правильности — 24;
- для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности — 11.

7) Определение порядка получения результатов контрольных процедур

Для 1-го контролируемого диапазона получают результаты контрольных процедур для контроля внутрилабораторной прецизионности по нечетным контрольным процедурам.

8) Расчет параметров контрольных карт

1-й контролируемый диапазон: для контроля точности: пределы предупреждения

$$К_{пр,\ в(н)} = \pm \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{x}'} + \Delta^2_{л,\bar{x}}} = \pm \sqrt{13^2 + 13^2} = \pm\ 18 \text{ мг/кг}$$

(в данном случае показатели точности результатов анализа для проб без добавки и проб с добавкой равны);
пределы действия $К_{д,в\ (н)} = \pm\ 1,5К_{пр,\ в(н)} = \pm\ 27$ мг/кг;

для контроля внутрилабораторной прецизионности: средняя линия $R_{ср} = a_2\ \sigma_{R,л} = 1,128 \cdot 6,0$ мг/кг = 6,8 мг/кг;

предел предупреждения $R_{пр} = A_{1,2}\ \sigma_{R,л} = 2,834 \cdot 6,0$ мг/кг = 17 мг/кг;

предел действия $R_д = A_{2,2}\ \sigma_{R,л} = 3,686 \cdot 6,0$ мг/кг = 22 мг/кг;

2-й контролируемый диапазон: для контроля точности:
пределы предупреждения

$$К_{пр,\ в(н)} = \pm \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{x}'} + \Delta^2_{л,\bar{x}}} = \pm \sqrt{(34)^2 + (34)^2} = \pm\ 48 \text{ мг/кг}$$

(в данном случае показатели точности результатов анализа для проб без добавки и проб с добавкой равны);
пределы действия $К_{д,в\ (н)} = \pm\ 1,5К_{пр,\ в(н)} = \pm\ 1,5 \cdot 48 = \pm\ 72$ мг/кг;

для контроля внутрилабораторной прецизионности:

средняя линия $R_{ср} = a_2\ \sigma_{R,л} = 1,128 \cdot 17$ мг/кг = 19 мг/кг;

предел предупреждения $R_{пр} = A_{1,2}\ \sigma_{R,л} = 2,834 \cdot 17$ мг/кг = 48 мг/кг;

предел действия $R_д = A_{2,2}\ \sigma_{R,л} = 3,686 \cdot 17$ мг/кг = 63 мг/кг.

Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля точности, для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа рабочих проб (расчет величин в единицах измеряемых содержаний) и результаты интерпретации данных контрольных карт приведены в таблицах Д.5 и Д.6. Контрольные карты приведены на рисунках Д.4—Д.7.

9) Расчет новых значений показателей качества результатов анализа

Расчет новых значений показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с 6.3.2.5, 6.3.2.6, 6.3.3.5—6.3.3.10 с использованием значений результатов контрольных процедур, приведенных в таблицах Д.5 (1-й контролируемый диапазон) и Д.6 (2-й контролируемый диапазон):

1-й контролируемый диапазон

$$\theta'_л = \frac{\sum_{l=1}^{30} К_{к,l}}{30} = -\ 0,367 \text{ мг/кг}; \quad (Д.34)$$

$$\sigma'_{c,л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{30}(K_{к,l} - \theta'_л)^2}{30(30-1)}} = 1{,}3 \text{ мг/кг};$$ (Д.35)

$$\sigma'_{R,л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{29} R_{к,l}}{2 \cdot 15}} = 5{,}5 \text{ мг/кг}$$ (Д.36)

(по 15 результатам карты по контролю внутрилабораторной прецизионности, см. таблицу Д.5);

$$t = \frac{|\theta'_л|}{\sigma'_{c,л}} = \frac{|-0{,}367|}{1{,}3} = 0{,}3,\ t < t_{табл} = 2{,}04;$$ (Д.37)

$$\Delta'_{c,л} = 1{,}96\ \sigma'_{c,л} = 2{,}6 \text{ мг/кг};$$ (Д.38)

$$\Delta'_л = 1{,}96\sqrt{(\sigma'_{R,л})^2 + (\sigma'_{c,л})^2} = 1{,}96\sqrt{(5{,}5)^2 + (1{,}3)^2} = 11 \text{ мг/кг}.$$ (Д.39)

2-й контролируемый диапазон:

$$\theta'_л = \frac{\sum_{l=1}^{l\neq 10,\ 26} K_{к,l}}{25} = 1{,}7 \text{ мг/кг}$$ (Д.40)

(без результата контрольной процедуры № 10);

$$\sigma'_{c,л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{l\neq 10,\ 26}(K_{к,l} - \theta'_л)^2}{25(25-1)}} = 3{,}1 \text{ мг/кг}$$ (Д.41)

(без результата контрольной процедуры № 10);

$$\sigma'_{R,л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{25} R_{к,l}}{2 \cdot 17}} = 12 \text{ мг/кг}$$ (Д.42)

(по 17 результатам карты по контролю внутрилабораторной прецизионности, см. таблицу Д.6);

$$t = \frac{1{,}7}{3{,}1} = 0{,}55;$$ (Д.43)

$$t_{табл} = 2{,}06;$$ (Д.44)

$$t < t_{табл};$$ (Д.45)

$$\Delta'_{c,л} = 1{,}96\ \sigma'_{c,л} = 6{,}2 \text{ мг/кг};$$ (Д.46)

$$\Delta'_л = 1{,}96\sqrt{(\sigma'_{R,л})^2 + (\sigma'_{c,л})^2} = 1{,}96\sqrt{(12)^2 + (3{,}1)^2} = 24 \text{ мг/кг}.$$ (Д.47)

Таблица Д.5 — Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля точности, для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов испытаний кетчупа с использованием рабочих проб в интервале содержаний бензойной кислоты от 100 до 500 мг/кг (в единицах измеряемых содержаний) и результаты интерпретации данных контрольных карт

Объект	Пищевой продукт (кетчуп)								
Определяемый показатель	Массовая доля бензойной кислоты								
Методика анализа	ГОСТ 30669								
Единица измерения	мг/кг								
Период заполнения контрольной карты	10.01.12—21.12.12								
Контрольная карта:	для контроля точности					для контроля внутрилабораторной прецизионности			
Пределы предупреждения	$К_{пр,в(н)} = \pm 18$					$R_{пр} = 17$			
Пределы действия	$К_{д,в(н)} = \pm 27$					$R_{д} = 22$			
Средняя линия	$К_{ср} = 0$					$R_{ср} = 6,8$			
Номер контрольного измерения l	Величина добавки	Результат контрольного испытания		Результат повторного контрольного испытания проб без добавки $\overline{X}_{l,2}$	Результат контрольной процедуры		Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения		Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
		проб без добавки $\overline{X}_l$	проб с добавкой $\overline{X}'_l$		для контроля точности $К_{к,l} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l - C$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l} = \lvert \overline{X}_l - \overline{X}_{l,2} \rvert$	при контроле точности	при контроле внутрилабораторной прецизионности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	100	365	470	370	5	5	—	—	—
2	90	250	343	—	3	—	—	—	—
3	70	290	364	300	4	10	—	—	—
4	95	350	450	—	5	—	—	—	—
5	80	370	452	378	2	8	—	—	—
6	100	345	440	—	– 5	—	—	—	—
7	78	300	389	311	11	11	—	—	—
8	80	385	480	—	15	—	—	—	—
9	85	400	480	394	– 5	6	—	—	—
10	90	348	430	—	– 8	—	—	—	—

Окончание таблицы Д.5

Номер контрольного измерения l	Величина добавки	Результат контрольного испытания		Результат повторного контрольного испытания проб без добавки $\bar{X}_{l,2}$	Результат контрольной процедуры		Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения		Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
		проб без добавки $\bar{X}_l$	проб с добавкой $\bar{X}'_l$		для контроля точности $K_{к,l} = \bar{X}'_l - \bar{X}_l - C$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l} = \lvert \bar{X}_l - \bar{X}_{l,2} \rvert$	при контроле точности	при контроле внутрилабораторной прецизионности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	88	315	420	312	17	3	—	—	—
12	100	395	488	—	– 7	—	—	—	—
13	95	310	410	322	5	12	—	—	—
14	95	389	478	—	– 6	—	—	—	—
15	90	411	500	420	– 1	9	—	—	—
16	100	385	486	—	1	—	—	—	—
17	100	405	500	401	– 5	4	—	—	—
18	80	400	485	—	5	—	—	—	—
19	75	415	493	402	3	13	—	—	—
20	95	396	485	—	– 6	—	—	—	—
21	100	385	479	390	– 6	5	—	—	—
22	100	396	490	—	– 6	—	—	—	—
23	90	410	495	401	– 5	9	—	—	—
24	95	405	490	—	– 10	—	—	—	—
25	90	410	496	415	– 4	5	—	—	—
26	100	380	478	—	– 2	—	—	—	—
27	100	398	486	405	– 12	7	—	—	—
28	80	405	480	—	– 5	—	—	—	—
29	90	390	478	396	– 2	6	—	—	—
30	85	382	475	—	8	—	—	—	—

Таблица Д.6 — Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля точности, для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов измерений с использованием рабочих проб кетчупа в интервале содержаний бензойной кислоты от 500 до 1000 мг/кг (в единицах измеряемых содержаний) и результаты интерпретации данных контрольных карт

Объект				Пищевой продукт (кетчуп)					
Определяемый показатель				Массовая доля бензойной кислоты					
Методика анализа				ГОСТ 30669					
Единица измерения				мг/кг					
Величина добавки				230					
Период заполнения контрольной карты				10.01.12—21.12.12					
Контрольная карта:				для контроля точности			для контроля внутрилабораторной прецизионности		
Пределы предупреждения				$К_{пр,в(н)} = \pm 48$			$R_{пр} = 48$		
Пределы действия				$К_{д,в(н)} = \pm 72$			$R_{д} = 63$		
Средняя линия				$К_{ср} = 0$			$R_{ср} = 19$		
Номер контрольного измерения l	Результат контрольного испытания		Результат повторного контрольного испытания проб без добавки $\bar{X}_{l,2}$	Результат контрольной процедуры			Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения		Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	проб без добавки $\bar{X}_l$	проб с добавкой $\bar{X}'_l$		для контроля точности $К_{к,l} = \bar{X}'_l - \bar{X}_l - C$	Номер контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{к,l} = \lvert \bar{X}_l - \bar{X}_{l,2} \rvert$	при контроле точности	при контроле внутрилабораторной прецизионности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	565	790	574	– 5	1	9	—	—	—
2	650	877	682	– 3	2	32	—	—	—
3	556	784	—	– 2	—	—	—	—	—
4	668	901	645	3	3	23	—	—	—
5	609	858	631	19	4	22	—	—	—
6	555	800	—	15	—	—	—	—	—
7	569	812	581	13	5	12	—	—	—
8	563	797	—	4	—	—	—	—	—
9	554	780	570	– 4	6	16	—	—	—

Окончание таблицы Д.6

Номер контрольного измерения l	Результат контрольного испытания		Результат повторного контрольного испытания проб без добавки $\overline{X}_{l,2}$	Результат контрольной процедуры			Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения		Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	проб без добавки $\overline{X}_l$	проб с добавкой $\overline{X}'_l$		для контроля точности $K_{к,l} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l - C$	Номер контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности	для контроля внутрилабораторной прецизионности, $R_{к,l} = \lvert \overline{X}_l - \overline{X}_{l,2} \rvert$	при контроле точности	при контроле внутрилабораторной прецизионности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	647	960	—	83	—	—	Сверх предела действия	—	Одна точка – за пределом действия на карте по контролю точности
11	549	778	520	– 1	7	29	—	—	—
12	562	792	566	0	8	4	—	—	—
13	649	900	—	21	—	—	—	—	—
14	561	791	550	0	9	11	—	—	—
15	556	792	543	6	10	13	—	—	—
16	621	835	—	– 16	—	—	—	—	—
17	569	750	580	– 49	11	11	Сверх предела предупреждения		
18	600	838	610	8	12	10	—	—	—
19	559	793	550	4	13	9	—	—	—
20	557	794	—	7	—	—	—	—	—
21	521	750	546	– 1	14	25	—	—	—
22	590	810	592	– 10	15	2	—	—	—
23	510	750	—	10	—	—	—	—	—
24	515	780	504	35	16	11	—	—	—
25	586	801	580	– 15	17	6	—	—	—
26	550	784	—	4	—	—	—	—	—

10) Сравнение показателей качества результатов анализа с ранее установленными необходимо производить в соответствии с таблицей Д.7.

Таблица Д.7

Показатель качества, установленный	Показатель СКО воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности), %		Показатель точности, мг/кг	
	1-й диапазон	2-й диапазон	1-й диапазон	2-й диапазон
В НД на методику	7,2[1)]	20[1)]	15	40
Расчетным путем по 4.5.3, примечание	6,0[2)]	17[2)]	13	34
На основе результатов контрольных процедур полученных при построении карт Шухарта	5,5[2)]	12[2)]	11	22

[1)] Показатель СКО воспроизводимости.

[2)] Показатель внутрилабораторной прецизионности.

Контрольная карта Шухарта.
Контроль точности результатов анализа методом добавок (в единицах измеряемых содержаний).
Определение бензойной кислоты в кетчупе (интервал от 100 до 500 мл/кг)

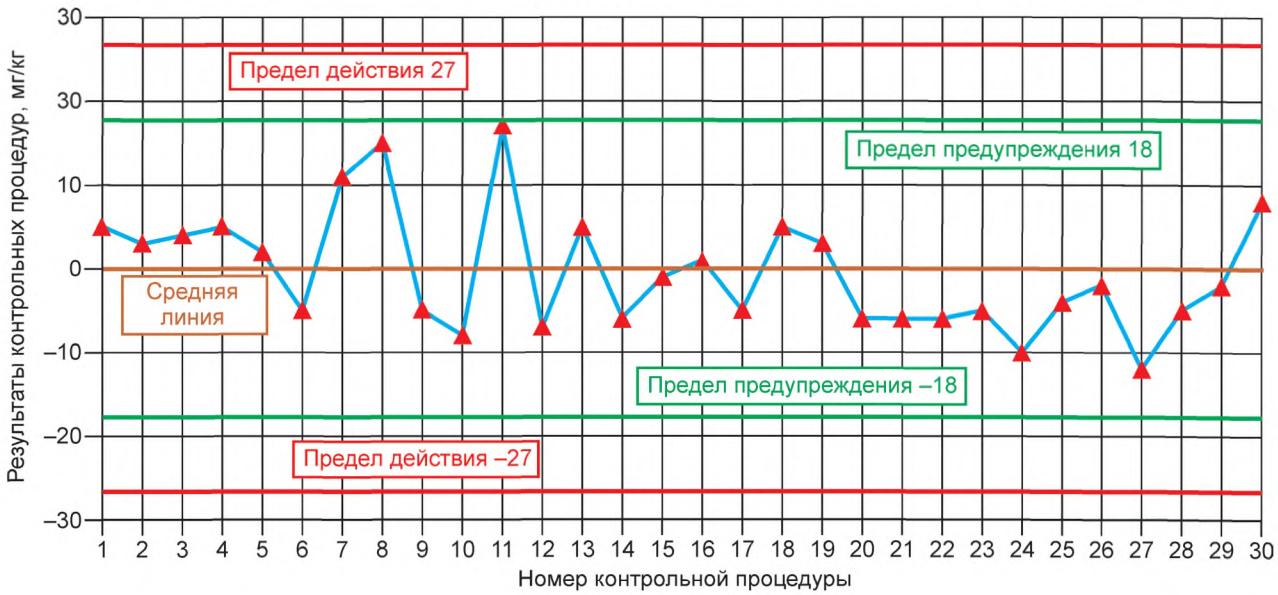


Рисунок Д.4

**Контрольная карта Шухарта (метод добавок).
Контроль стабильности внутрилабораторной прецизионности (в единицах измеряемых содержаний).
Определение бензойной кислоты в кетчупе (диапазон от 100 до 500 мг/кг)**

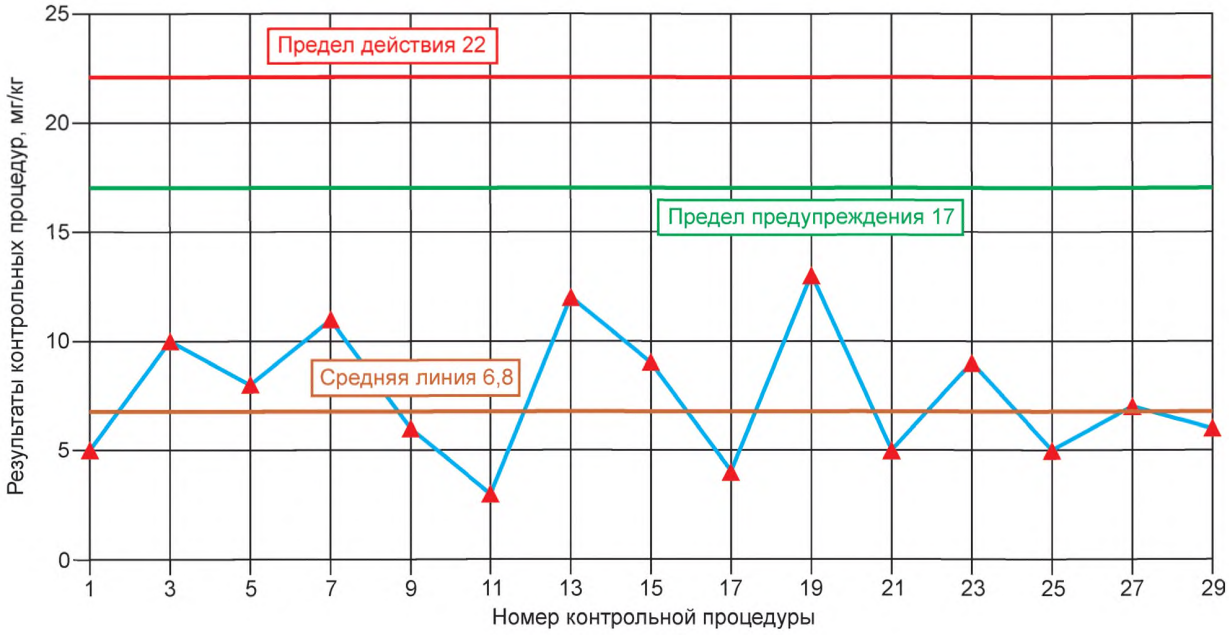


Рисунок Д.5

**Контрольная карта Шухарта.
Контроль точности результатов анализа методом добавок (в единицах измеряемых содержаний).
Определение бензойной кислоты в кетчупе (диапазон от 500 до 1000 мг/кг)**

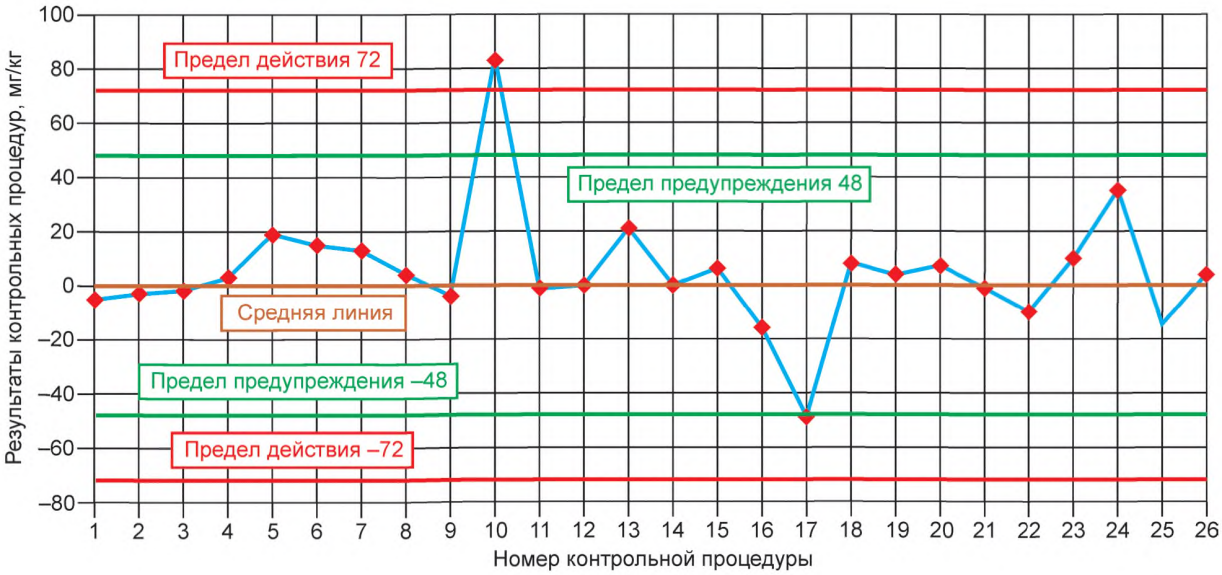


Рисунок Д.6

Контрольная карта Шухарта (метод добавок).
Контроль внутрилабораторной прецизионности (в единицах измеряемых содержаний).
Определение бензойной кислоты в кетчупе (диапазон от 500 до 1000 мг/кг)

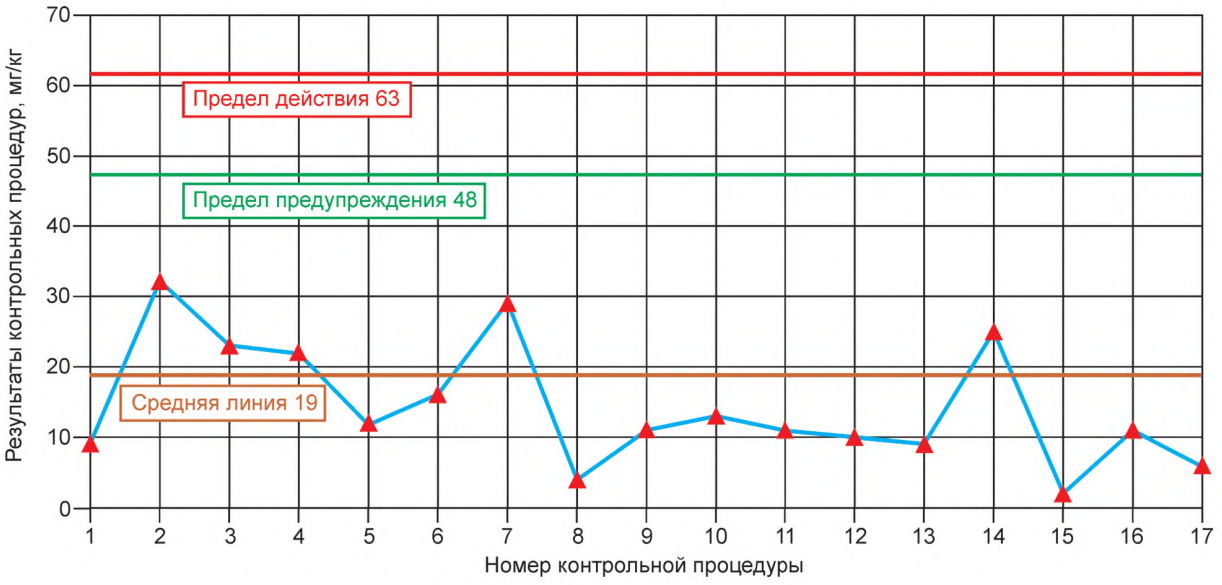


Рисунок Д.7

Приложение Е
(рекомендуемое)

Рекомендации по определению массы (объема) вещества (материала) добавки

Е.1 В качестве добавки могут быть использованы твердые или жидкие СО или АС. Содержание определяемого компонента в веществе (материале) добавки должно быть таким, чтобы изменением объема (массы) пробы с добавкой по отношению к объему (массе) пробы без добавки можно было пренебречь.

Примечание — Допустимо использование твердых или жидких СО, реактивов с известным содержанием основного вещества (определяемого компонента).

Е.2 Определение объема вещества (материала) добавки в том случае, если проба и добавка представляют собой растворы

Е.2.1 Вещество (материал) добавки должно быть более концентрированным по определяемому компоненту, чем проба. В общем случае должно быть выполнено следующее условие:

$$\frac{C_{доб}}{C_{проб}} > \frac{\omega}{100} + 1, \qquad (Е.1)$$

где $C_{доб}$ — содержание определяемого компонента в веществе (материале) добавки (например, массовая концентрация, мг/дм^3);

$C_{проб}$ — содержание определяемого компонента в пробе без добавки (например, массовая концентрация, мг/дм^3);

ω — увеличение содержания определяемого компонента в пробе с добавкой, % содержания определяемого компонента в пробе без добавки (в соответствии с настоящим приложением).

Е.2.2 Объем добавки $V_{доб}$, см^3, рассчитывают по формуле

$$V_{доб} = \frac{V_{проб}\frac{\omega}{100}}{\frac{C_{доб}}{C_{проб}} - \left(\frac{\omega}{100} + 1\right)}, \qquad (Е.2)$$

где $V_{проб}$ — объем пробы без добавки, см^3.

Примечание — Формулу Е.1 используют для расчета объема добавки в том случае, если содержание компонента в пробе без добавки и в веществе (материале) добавки представлено в одних и тех же единицах величин: массовой концентрации, молярной концентрации, объемной доли.

Е.2.3 В том случае, если в качестве вещества (материала) добавки используют жидкость (СО, АС, реактив) с известными значениями плотности и массовой доли основного вещества, объем добавки рассчитывают по формуле

$$V_{доб} = \frac{V_{проб}\frac{\omega}{100}}{\frac{C\rho \cdot 10^4}{C_{проб}} - \left(\frac{\omega}{100} + 1\right)}, \qquad (Е.3)$$

где C — аттестованное значение (массовая доля) СО или АС, массовая доля основного вещества в реактиве, %;

ρ — плотность жидкого СО или АС (реактива), г/см^3;

$C_{проб}$ — массовая концентрация определяемого компонента в пробе без добавки, мг/дм^3.

Е.2.4 Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой $C'_{проб}$ рассчитывают по формуле

$$C'_{проб} = C_{проб}\left(\frac{\omega}{100} + 1\right). \qquad (Е.4)$$

Е.3 Определение массы вещества (материала) добавки в том случае, если проба представляет собой раствор, добавка — твердый СО (реактив) с известным содержанием основного вещества (определяемого компонента).

Е.3.1 Массу добавки $m_{доб}$, мг, рассчитывают по формуле

$$m_{доб} = C_{проб} V_{проб} \frac{\omega}{C} \cdot 10^{-3}, \quad (Е.5)$$

где $C_{проб}$ — массовая концентрация определяемого компонента в пробе без добавки, мг/дм^3;

$V_{проб}$ — объем пробы без добавки, см^3.

Е.3.2 Содержание компонента в пробе с добавкой $C'_{проб}$ может быть рассчитано по формуле (Е.3).

Е.4 Определение массы вещества (материала) добавки в том случае, если проба представляет собой твердое вещество, добавка — твердый СО (реактив) с известным содержанием основного вещества (определяемого компонента) или жидкий раствор определяемого компонента (СО или АС).

Е.4.1 Проба представляет собой твердое вещество, добавка — твердый СО (реактив) с известным содержанием основного вещества (определяемого компонента).

Массу добавки $m_{доб}$, мг, рассчитывают по формуле

$$m_{доб} = \frac{m_{проб}\frac{\omega}{100}}{\frac{C_{доб}}{C_{проб}} - \left(\frac{\omega}{100} + 1\right)}, \quad (Е.6)$$

где $m_{проб}$ — масса пробы, мг.

Примечание — Формулу (Е.5) используют для расчета массы добавки, только если содержание компонента в пробе без добавки и в веществе (материале) добавки представлено в одних и тех же единицах величины — единицах массовой доли.

Е.4.2 Содержание компонента в пробе с добавкой $C'_{проб}$ может быть рассчитано по формуле (Е.3).

Е.4.3 Проба представляет собой твердое вещество, добавка — жидкий раствор определяемого компонента (СО или АС).

Объем добавки $V_{доб}$, дм^3, рассчитывают по формуле

$$V_{доб} = \frac{m_{проб}\frac{\omega}{100}}{C_{доб}\left[\frac{100}{C_{проб}} - \left(\frac{\omega}{100} + 1\right)\right]}, \quad (Е.7)$$

где $C_{проб}$ — массовая доля определяемого компонента в пробе без добавки, %;

$C_{доб}$ — массовая концентрация определяемого компонента в веществе (материале) добавки, мг/дм^3.

Е.4.4 Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой $C'_{проб}$ может быть рассчитано по формуле (Е.3).

Приложение Ж
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа

В данном приложении представлены формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа, приведенные в таблицах Ж.1—Ж.8

Таблица Ж.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	Результат параллельных определений			$r_к = X_{max} - X_{min}$	Предел повторяемости r_n	Заключение по результатам контроля повторяемости	Результат контрольных измерений $\overline{X}$	Примечание
					X_1	...	X_n					

Таблица Ж.2 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с применением ОК)

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Аттестованное значение ОК C	Результат анализа $\overline{X}$	$К_к = \overline{X} - C$	Норматив контроля К	Заключение	Примечание

Таблица Ж.3 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода разбавления в сочетании с методом добавок)

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой 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 $\overline{X}'$	Значение добавки $C_д$	Результат анализа разбавленной пробы с добавкой $\overline{X}''$	$К_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д$	Норматив контроля К	Заключение	Примечание

Таблица Ж.4 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода добавок)

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы $\overline{X}$	Значение добавки $C_д$	Результат анализа пробы с добавкой $\overline{X}'$	$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д$	Норматив контроля К	Заключение	Примечание

Таблица Ж.5 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода разбавления)

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой 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 $\overline{X}'$	$К_к = \eta \overline{X}' - \overline{X}$	Норматив контроля К	Заключение	Примечание

Таблица Ж.6 — Форма журнала регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода варьирования навески)

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат измерений рабочей пробы $\overline{X}$	Показатель точности результата измерений рабочей пробы $\Delta_{л,\overline{x}}$	Результат измерений рабочей пробы измененной массы $\overline{X}'$	Показатель точности результата измерений рабочей пробы измененной массы $\Delta_{л,\overline{x}'}$	Результат контрольной процедуры $К_к = \overline{X}' - \overline{X}$	Норматив контроля К	Заключение	Примечание

Таблица Ж.7 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием контрольной методики)

Дата	Исполнитель	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Нормативный документ на методику анализа	Определяемый компонент	Результаты контрольных измерений		$К_к = X - X_к$	Норматив контроля К	Заключение	Примечание
						$\overline{X}$	$\overline{X}_к$				
				1 Контрольная методика							
				2 Контролируемая методика							

Таблица Ж.8 — Форма журнала регистрации результатов контроля внутрилабораторной прецизионности

Объект контроля	Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Нормативный документ на методику анализа	Определяемый компонент	Контролируемый диапазон	Дата	Исполнитель	Результат контрольного измерения X_1	Дата	Исполнитель	Результат контрольного измерения X_2	Результат контрольной процедуры $R_к$	Норматив контроля $R_л$	Заключение	Примечание

Приложение И
(справочное)

Значения неопределенности оценок контролируемых показателей качества результатов анализа

В данном приложении представлены таблицы И.1—И.3, в которых значения неопределенности оценок контролируемых показателей качества результатов анализа установлены с учетом 6.3 и таблиц 1 и 2 [1].

Таблица И.1 — Значения неопределенности А оценок СКО повторяемости

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	n[1)]			
	2	3	4	5
3	—	—	0,46	0,40
4	—	—	0,40	0,35
5	—	0,44	0,36	0,31
6	—	0,40	0,33	0,28
7	—	0,37	0,30	0,26
8	—	0,35	0,28	0,25
9	0,46	0,33	0,27	0,23
10	0,44	0,31	0,25	0,22
11	0,42	0,30	0,24	0,21
12	0,40	0,28	0,23	—
13	0,38	0,27	0,22	—
14	0,37	0,26	—	—
15	0,36	0,25	—	—
16	0,35	—	—	—
17	0,34	—	—	—
18	0,33	—	—	—
19	0,32	—	—	—

[1)] n — число контрольных определений.

Таблица И.2 — Значения неопределенности A' оценок среднеквадратических отклонений внутрилабораторной прецизионности

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	$n = 1$	γ	1,2					1,4				
		n	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
5	—		0,50	0,42	0,38	0,35	0,33	0,54	0,48	0,45	0,43	0,42
6	—		0,45	0,38	0,34	0,32	—	0,48	0,43	0,40	0,38	0,37
7	—		0,41	0,35	0,31	—	—	0,44	0,39	0,37	0,35	0,34
8	—		0,38	0,32	—	—	—	0,41	0,37	0,34	0,33	0,32
9	0,49		0,36	—	—	—	—	0,38	0,34	0,32	—	—
10	0,46		0,34	—	—	—	—	0,36	0,32	—	—	—
11	0,44		0,32	—	—	—	—	0,34	0,31	—	—	—
12	0,41		0,31	—	—	—	—	0,33	—	—	—	—
…	…											
18	0,34											
19	0,33											

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	1,6					1,8				
	n	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
6		0,51	0,47	0,45	0,44	0,43	0,53	0,50	0,48	0,47	0,46
7		0,47	0,43	0,41	0,40	0,39	0,49	0,46	0,44	0,43	0,42
8		0,43	0,40	0,38	0,37	0,36	0,45	0,42	0,41	0,40	0,39
9		0,40	0,37	0,36	0,34	0,34	0,42	0,39	0,38	0,37	0,37
10		0,38	0,35	0,33	0,32	0,32	0,40	0,37	0,36	0,35	0,35
11		0,36	0,33	0,32	0,31	—	0,38	0,35	0,34	0,33	0,33
12		0,35	0,32	—	—	—	0,36	0,34	0,33	0,32	0,31
13		0,33	—	—	—	—	0,34	0,32	0,31	0,31	—
14		0,32	—	—	—	—	0,33	0,31	—	—	—

Окончание таблицы И.2

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	2,0					2,2				
	n	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
7		0,50	0,48	0,46	0,46	0,45	0,51	0,49	0,48	0,47	0,47
8		0,46	0,44	0,43	0,42	0,42	0,47	0,45	0,44	0,44	0,44
9		0,43	0,41	0,40	0,39	0,39	0,44	0,42	0,42	0,41	0,41
10		0,41	0,39	0,38	0,37	0,37	0,42	0,40	0,39	0,39	0,38
11		0,39	0,37	0,36	0,35	0,35	0,40	0,38	0,37	0,37	0,36
12		0,37	0,35	0,34	0,34	0,33	0,38	0,36	0,35	0,35	0,35
13		0,35	0,34	0,33	0,32	0,32	0,36	0,35	0,34	0,34	0,33
14		0,34	0,32	0,31	0,31	0,31	0,35	0,33	0,33	0,32	0,32
15		0,33	0,31	—	—	—	0,33	0,32	0,31	0,31	0,31

Таблица И.3 — Значения неопределенности А′ оценок систематической погрешности лаборатории

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	n =1	γ	1,2					Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	1,4				
		n	2	3	4	5	6		n	2	3	4	5	6
14	—		0,42	0,38	0,36	0,35	0,34	19		0,39	0,37	0,35	0,35	0,34
15	—		0,41	0,37	0,35	0,34	0,33	20		0,38	0,36	0,34	0,34	0,33
16	—		0,40	0,36	0,34	0,33	0,32	21		0,37	0,35	0,34	0,33	0,32
17	—		0,38	0,35	0,33	0,32	0,31	22		0,36	0,34	0,33	0,32	0,32
18	—		0,37	0,34	0,32	0,31	—	23		0,35	0,33	0,32	0,31	0,31
19	—		0,36	0,33	0,31	—	—	24		0,35	0,32	0,31	0,31	—
20	—		0,35	0,32	—	—	—	25		0,34	0,32	0,31	—	—
21	—		0,35	0,31	—	—	—	26		0,33	0,31	—	—	—
22	0,42		0,34	0,31	—	—	—							
23	0,41		0,33	—	—	—	—							
…	…													

Окончание таблицы И.3

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	n =1	γ	1,2					Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	1,4				
		n	2	3	4	5	6		n	2	3	4	5	6
34	0,34							27		0,33	0,31	—	—	—
35	0,33							28		0,32	—	—	—	—

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	1,6					Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	1,8				
	n	2	3	4	5	6		n	2	3	4	5	6
22		0,37	0,36	0,35	0,35	0,34	25		0,36	0,35	0,34	0,34	0,34
23		0,37	0,35	0,34	0,34	0,34	26		0,35	0,34	0,34	0,33	0,33
24		0,36	0,34	0,34	0,33	0,33	27		0,35	0,34	0,33	0,33	0,33
25		0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	28		0,34	0,33	0,32	0,32	0,32
26		0,34	0,33	0,32	0,32	0,32	29		0,33	0,32	0,32	0,32	0,31
27		0,34	0,32	0,32	0,31	0,31	30		0,33	0,32	0,31	0,31	0,31
28		0,33	0,32	0,31	—	—	31		0,32	0,31	—	—	—

Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	2,0					Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L, не менее	γ	2,2				
	n	2	3	4	5	6		n	2	3	4	5	6
25		0,37	0,36	0,35	0,35	0,35	27		0,36	0,35	0,35	0,34	0,34
26		0,36	0,35	0,35	0,34	0,34	28		0,35	0,34	0,34	0,34	0,34
27		0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	29		0,34	0,34	0,33	0,33	0,33
28		0,35	0,34	0,33	0,33	0,33	30		0,34	0,33	0,33	0,33	0,33
29		0,34	0,33	0,33	0,33	0,32	31		0,33	0,33	0,32	0,32	0,32
30		0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	32		0,33	0,32	0,32	0,32	0,32
31		0,33	0,32	0,32	—	—	33		0,32	0,32	—	—	—

Примечания

1 $$\gamma = \sqrt{\left(\gamma^*\right)^2 + \frac{n-1}{n}}, \quad (И.1)$$

где $$\gamma^* = \frac{\sigma_{R_л}}{\sigma_r} \quad (И.2)$$

$\sigma_{R_л}$ — точечная оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа ($\sigma_{R_л} = 0{,}84 \cdot \sigma_R$ — при отсутствии информации о значении $\sigma_{R_л}$);

σ_R — точечная оценка показателя воспроизводимости методики анализа;

σ_r — точечная оценка показателя повторяемости методики анализа;

n — число параллельных определений, установленное в методике измерений.

2 При других значениях γ число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа) L может быть установлено с использованием формул расчета неопределенности оценки показателей по приложению К.

3 Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа), меньшее числа, указанного в таблицах И.1—И.3, приводит к худшим значениям неопределенности оценок показателей.

4 Число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа), превышающее число, указанное в таблицах И.1—И.3, приводит к лучшим значениям неопределенности оценок показателей.

Приложение К
(справочное)

Формулы для расчета неопределенности оценок показателей точности результатов анализа

К.1 Расчет неопределенности оценок показателя повторяемости проводят по формуле (9) [1]:

$$A = 1{,}96\sqrt{\frac{1}{2L(n-1)}}, \qquad (К.1)$$

где A — значение неопределенности оценки показателя повторяемости;

n — число параллельных определений, установленное в методике анализа;

L — число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа).

К.2 Расчет неопределенности оценок показателя внутрилабораторной прецизионности проводят по формуле (10) [1]:

$$A' = 1{,}96\sqrt{\frac{L[(1+n(\gamma^2-1))]^2+(n-1)(L-1)}{2\gamma^4 n^2(L-1)L}}, \qquad (К.2)$$

где A' — значение неопределенности оценки показателя внутрилабораторной прецизионности;

n — число параллельных определений, установленное в методике анализа;

L — число результатов контрольных процедур (серий результатов анализа);

$$\gamma = \sqrt{(\gamma^*)^2+\frac{n-1}{n}}, \qquad (К.3)$$

$$\gamma^* = \frac{\sigma_{R_л}}{\sigma_r}, \qquad (К.4)$$

где $\sigma_{R_л}$ — точечная оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа (допустимо $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$ — при отсутствии информации о значении $\sigma_{R_л}$);

σ_R — точечная оценка показателя воспроизводимости методики анализа;

σ_r — точечная оценка показателя повторяемости методики анализа.

К.3 Расчет неопределенности оценок показателя правильности результатов анализа проводят по формуле (13) [1]:

$$A'' = 1{,}96\sqrt{\frac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 L\cdot n}}, \qquad (К.5)$$

где A'' — значение неопределенности показателя правильности результатов анализа.

Приложение Л
(справочное)

Оценка показателей качества результатов анализа в виде расширенной неопределенности и ее составляющих на основе результатов контрольных процедур

Л.1 Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности

Л.1.1 На основе результатов контрольных процедур (рассчитанных в единицах измеряемых содержаний), полученных при построении одной контрольной карты для контроля внутрилабораторной прецизионности в течение временного диапазона, может быть найдена точечная оценка $u'_{R_Л}$ показателя внутрилабораторной прецизионности по формуле[1)]

$$u'_{R_Л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} R_{к,l}^2}{2L}}, \qquad (Л.1)$$

где $R_{к,l}$ — расхождение результатов контрольных измерений одной пробы — результат контрольной процедуры в соответствии с 6.2.2;

L — число используемых контрольных процедур, достаточное для достоверной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности.

Примечания

1 Оценке показателя внутрилабораторной прецизионности должен предшествовать анализ полученных данных. Не рекомендуется использование результатов контрольных процедур, выходящих за предел действия.

2 Если результаты контрольных процедур были рассчитаны в относительных единицах, то точечная оценка $u'_{R_{Л,отн}}$ показателя внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, %, может быть найдена по формуле

$$u'_{R_{Л,отн}} = 100\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (R'_{к,o,l})^2}{2L}}. \qquad (Л.2)$$

3 На основе результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт для контроля повторяемости, по аналогичным формулам могут быть рассчитаны точечные оценки показателя повторяемости результатов анализа.

Л.1.2 Оцененное значение $u'_{R_Л}$ ($u'_{R_{Л,отн}}$) сравнивают с точечной оценкой показателя внутрилабораторной прецизионности $u_{R_Л}$ ($u_{R_{Л,отн}}$).

Если $u'_{R_Л} \le u_{R_Л}$ ($u'_{R_{Л,отн}} \le u_{R_{Л,отн}}$), то для следующего временного диапазона может быть принято значение показателя внутрилабораторной прецизионности из диапазона от $u'_{R_Л}$ ($u'_{R_{Л,отн}}$) до $u_{R_Л}$ ($u_{R_{Л,отн}}$). Границы регулирования для построения контрольных карт рассчитывают с использованием принятого значения.

Если $u'_{R_Л} > u_{R_Л}$ ($u'_{R_{Л,отн}} > u_{R_{Л,отн}}$) анализируют процесс измерений с учетом результатов контроля точности по 6.3.3 и принимают решение на основе рекомендаций Л.4—Л.6.

Л.2 Оценка показателя правильности результатов анализа

Л.2.1 На основе результатов контрольных процедур, рассчитанных в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах и полученных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты для контроля точности, находят (при необходимости) интервальную оценку показателя правильности результатов анализа $U'(\hat{\theta}_Л)$ (в единицах измеряемых содержаний) или $U'(\hat{\theta}_{Л,\,отн})$ (в относительных единицах).

Л.2.2 В единицах измеряемых содержаний оценку смещения $\theta'_Л$ и точечную оценку показателя правильности результатов анализа $u'(\hat{\theta}_Л)$ рассчитывают по формулам:

[1)] Для результатов контрольных процедур, рассчитанных как текущие расхождения результатов контрольных измерений, $l = 2,\ldots, L + 1$.

$$\theta'_{л} = \sum_{l=1}^{L} K_{к_l} / L;\ u'(\hat{\theta}_{л}) = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(K_{к_l} - \theta'_{л}\right)^2}{L(L-1)}}, \quad (Л.3)$$

где $K_{к_l}$ — результат контрольной процедуры в соответствии с 6.2.3 в зависимости от выбранного алгоритма реализации контрольной процедуры;

L — число используемых контрольных процедур, достаточное для достоверной оценки показателя правильности результатов анализа.

Оценку смещения $\theta'_{л,отн}$ и точечную оценку показателя правильности результатов анализа $u'(\hat{\theta}_{л,отн})$ в относительных единицах, %, рассчитывают по формулам:

$$\theta'_{л,отн} = 100\sum_{l=1}^{L} K'_{к,o_l} / L;\ u'(\hat{\theta}_{л,отн}) = 100\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}\left(K'_{к,o_l} - \frac{\theta'_{л,отн}}{100}\right)^2}{L(L-1)}}, \quad (Л.4)$$

где $K'_{к,o_l}$ — результат контрольной процедуры в относительных величинах.

Примечание — Оценке смещения и точечной оценки показателя правильности результатов анализа должен предшествовать анализ полученных данных. Не рекомендуется использование результатов контрольных процедур, выходящих за предел действия.

Л.2.3 Рассчитывают значение критерия Стьюдента t по формуле

$$t = \frac{|\theta'_{л}|}{u'(\hat{\theta}_{л})} \quad (Л.5)$$

- в единицах измеряемых содержаний, или по формуле

$$t = \frac{|\theta'_{л,отн}|}{u'(\hat{\theta}_{л,отн})} \quad (Л.6)$$

- в относительных единицах.

Полученное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Значения $t_{табл}(f)$ указаны в таблице Г.2 приложения Г.

Л.2.4 Если $t \le t_{табл}(f)$, то смещение незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равным нулю.

Л.2.5 Интервальную оценку показателя правильности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний определяют по формуле (при коэффициенте охвата $k_{(p)} = 2$)

$$U'(\hat{\theta}_{л}) = 2u'(\hat{\theta}_{л}), \text{ если } t \le t_{табл}(f) \quad (Л.7)$$

или по формуле

$$U'(\hat{\theta}_{л}) = 2\sqrt{(\theta'_{л})^2 + \left(u'(\hat{\theta}_{л})\right)^2}, \text{ если } t > t_{табл}(f). \quad (Л.8)$$

Интервальную оценку показателя правильности результатов анализа в относительных единицах, %, определяют по формуле

$$U'(\hat{\theta}_{л,отн}) = 2u'(\hat{\theta}_{л,отн}), \text{ если } t \le t_{табл}(f) \quad (Л.9)$$

или по формуле

$$U'(\hat{\theta}_{л,отн}) = 2\sqrt{(\theta'_{л,отн})^2 + \left(u'(\hat{\theta}_{л,отн})\right)^2}, \text{ если } t > t_{табл}(f). \quad (Л.10)$$

Л.3 На основе определенных по результатам контрольных процедур за временнóй диапазон оценок показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа устанавливают оценку показателя точности результатов анализа.

Интервальную оценку показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний определяют по формуле (при коэффициенте охвата $k_{(p)} = 2$)

$$U'_{л} = 2\sqrt{(u'_{R_л})^2 + \left(u'(\hat{\theta}_л)\right)^2}, \text{ если } t \le t_{табл}(f) \qquad (Л.11)$$

или по формуле

$$U'_{л} = 2\sqrt{(u'_{R_л})^2 + (\theta'_л)^2 + \left(u'(\hat{\theta}_л)\right)^2}, \text{ если } t > t_{табл}(f). \qquad (Л.12)$$

Интервальную оценку показателя точности результатов анализа в относительных единицах, %, определяют по формуле

$$U'_{л,отн} = 2\sqrt{(u'_{R_л,отн})^2 + \left(u'(\hat{\theta}_{л,отн})\right)^2}, \text{ если } t \le t_{табл}(f) \qquad (Л.13)$$

или по формуле

$$U'_{л,отн} = 2\sqrt{(u'_{R_л,отн})^2 + (\theta'_{л,отн})^2 + \left(u'(\hat{\theta}_{л,отн})\right)^2}, \text{ если } t > t_{табл}(f). \qquad (Л.14)$$

Л.4 Полученную интервальную оценку показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний $U'_л$ сравнивают с ранее принятым значением интервальной оценки показателя точности результатов анализа $U_л$.

Если $U'_л$ удовлетворяет условию $U'_л \le U_л$, то для следующего временного диапазона может быть принято значение показателя точности результатов анализа из диапазона от $U'_л$ до $U_л$. Границы регулирования для построения контрольных карт рассчитывают с использованием принятого значения.

Если $U'_л$ удовлетворяет условию $U > U'_л > U_л$ (где U — интервальная оценка показателя точности методики анализа, $U_л$ — интервальная оценка показателя точности результатов анализа, установленная согласно 4.5.3 на основе показателя точности методики анализа), то для следующего временного диапазона устанавливают интервальную оценку показателя точности из диапазона от $U'_л$ до U.

Примечание — Если интервальная оценка показателя точности результатов анализа $U'_{л,отн}$ была установлена в относительных единицах, %, то ее сравнивают со значениями интервальных оценок показателя точности результатов анализа $U'_{л,отн}$ и показателя точности методики анализа $U_{отн}$ в относительных единицах, %.

Л.5 Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по А.6 приложения А.

Л.6 Если $U'_л$ удовлетворяет условию $U'_л > U_л$ (где $U_л$ — значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, экспериментально установленное в лаборатории), то процесс анализа приостанавливают[1)], выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие действия.

[1)] Если $U'_л \le U$, процесс анализа допустимо не приостанавливать. В этом случае необходимо выяснить причины сложившейся ситуации и принять решение о значении показателя точности результатов анализа для следующего временного диапазона.

Приложение М
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа

В данном приложении представлены формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа, приведенные в таблицах М.1—М.4

Таблица М.1 — Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля

Нормативный документ на методику анализа	Шифр образец для контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Аттестованное значение образца для контроля C	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}$	Среднее квадратическое отклонение S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$	Оценка смещения $\theta'_л$	Норматив контроля правильности $К_П$	Вывод по результатам контроля

Таблица М.2 — Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы

Нормативный документ на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочей пробы				Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений пробы с внесенной добавкой определяемого компонента					Данные для контроля правильности		Вывод по результатам контроля
				Результат контрольных измерений $\overline{X}_l$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}$	Среднее квадратическое отклонение S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$	Значение добавки $C_д$	Результат контрольных измерений $\overline{X}'_l$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}'$	Среднее квадратическое отклонение $S^д_x$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К^д_{ВП}$	Оценка смещения $\theta'_л$	Норматив контроля правильности $К_П$	

Таблица М.3 — Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб

Нормативный документ на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Данные для контроля точечной оценки показателя правильности и контроля правильности с использованием контрольных измерений рабочих проб и проб с внесенной добавкой определяемого компонента							Вывод по результатам контроля
				Результат контрольных измерений		Результат контрольных процедур $R_{к,l}$	Среднее квадратическое отклонение S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$	Значение добавки $C_д$	Результат контрольных измерений проб с добавкой $\bar{X}'_l$	Результат контрольных процедур $К_{к,l}$	Оценка смещения $\theta'_л$	Среднее квадратическое отклонение систематической погрешности лаборатории S_c	Норматив контроля величины точечной оценки показателя правильности $К_{s_c}$	Норматив контроля правильности $К_П$	
				основного $\bar{X}_{1l}$	повторного $\bar{X}_{2l}$											

Таблица М.4 — Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода разбавления пробы с использованием нескольких рабочих проб

Нормативный документ на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Данные для контроля точечной оценки показателя правильности и контроля правильности с использованием контрольных измерений рабочих проб и проб с внесенной добавкой определяемого компонента							Вывод по результатам контроля
				Результат контрольных измерений		Результат контрольных процедур $R_{к,l}$	Среднее квадратическое отклонение S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$	Коэффициент разбавления η	Результат контрольных измерений разбавленных проб $\bar{X}'_l$	Результат контрольных процедур $К_{к,l}$	Оценка смещения $\theta'_л$	Точечная оценка показателя правильности S_c	Норматив контроля величины точечной оценки показателя правильности $К_{s_c}$	Норматив контроля правильности $К_П$	
				основного $\bar{X}_{1l}$	повторного $\bar{X}_{2l}$											

Примечание — В журналах контроля стабильности результатов анализа наряду с данными, отраженными в таблицах М.1—М.4, приводят информацию о исполнителе, дате проведения анализа и др. данные, необходимые для идентификации контрольных измерений, а также проведенные корректирующие действия или ссылку на внутренний документ лаборатории, в котором эти действия отражены.

Приложение Н
(рекомендуемое)

Форма регистрации результатов выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием рабочих проб

Таблица Н.1

Контролируемый период	Нормативный документ на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Результат контрольных измерений		Результат контрольной процедуры $R_{кl}$	Норматив контроля — предел внутрилабораторной прецизионности $R_{л}$	Отметка о дефектном результате контрольной процедуры[1)]	Приемочное число A_c	Число дефектных результатов контрольных процедур d	Вывод по результатам контроля
					первичного $\overline{X}_{1l}$	повторного $\overline{X}_{2l}$						

[1)] Например, в виде символа «^».

Примечание — В журналах контроля стабильности результатов анализа наряду с данными, отраженными в таблице Н.1, приводят информацию о исполнителе, дате проведения анализа и другие данные, необходимые для идентификации контрольных измерений, а также проведенные корректирующие действия или ссылку на внутренний документ лаборатории, в котором эти действия отражены.

Библиография

[1] Международный стандарт ИСО 5725-1:1994 (ISO 5725-1:1994) — Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions)

[2] Международный стандарт ИСО 5725-2:1994 (ISO 5725-2:1994) — Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method)

[3] Международный стандарт ИСО 5725-3:1994 (ISO 5725-3:1994) — Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 3. Intermediate measures of the precision of a standard measurement method)

[4] Международный стандарт ИСО 5725-4:1994 (ISO 5725-4:1994) — Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4. Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method)

[5] Международный стандарт ИСО 5725-6:1994 (ISO 5725-6:1994) — Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values)

[6] Международный стандарт ИСО 21748:2010 (ISO 21748:2010) — Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и достоверности при оценивании погрешностей измерений (Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation)

[7] МИ 2881—2004 — Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

[8] Региональный стандарт АСТМ Е 1578:2006 (ASTM E 1578:2006) — Стандартное руководство по лабораторным информационным менеджмент-системам (ЛИМС) (Standard guide for laboratory information management systems (LIMS)

[9] МИ 2174–91 — Аттестация алгоритмов и программ обработки данных при измерениях. Основные положения

[10] Международный стандарт ИСО 8258:1991 (ISO 8258:1991) — Контрольные карты Шухарта (Shewhart control charts)

[11] Международный технический отчет ИСО/ТО 7871:1997 (ISO/TR 7871:1997) — Карты кумулятивных сумм. Руководство по контролю качества и анализу данных с помощью метода кумулятивных сумм (Cumulative sum charts — Guidance on quality control and data analysis using CUSUM techniques)

[12] Международный стандарт ИСО 2859-1:1999 (ISO 2859-1:1999) — Процедуры выборочного контроля свойств. Часть 1: Выборочные корректируемые схемы на основе приемлемого уровня качества (AQL) для проверки последовательных партий (Sampling procedures for inspection by attributes — Part 1: Sampling schemes indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection)

[13] Руководство по выражению неопределенности измерений. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999 (Guide to the expression of uncertainty in measurement: First Edition. — ISO, Switzerland, 1993)

УДК 658.562:664:006.354 МКС 17.020 Т80

Ключевые слова: количественный химический анализ, контроль качества результатов анализа, оперативный контроль процедуры анализа, контроль стабильности результатов анализа, показатели качества методики анализа, показатели качества результатов анализа, погрешность, неопределенность, норматив контроля, результат контрольного определения, результат контрольного измерения, результат контрольной процедуры, контрольная карта

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *С.В. Смирнова*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Подписано в печать 12.02.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 13,02. Уч.-изд. л. 12,60. Тираж 270 экз. Зак. 471.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru