ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Р 50.2.060— 2008

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНЕДРЕНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ЛАБОРАТОРИИ

Подтверждение соответствия установленным требованиям

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Сведения о рекомендациях

1 РАЗРАБОТАНЫ Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

2 ВНЕСЕНЫ Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕНЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 ноября 2008 г. № 320-ст

4 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящих рекомендаций соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2009

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 и определения 2
4 Общие положения 2
5 Процедуры подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории методики количественного химического анализа требованиям нормативного документа 3
Приложение А (справочное) Сравнительный анализ двух подходов к представлению показателей качества методики количественного химического анализа 9
Приложение Б (рекомендуемое) Форма протокола установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации методики количественного химического анализа в конкретной лаборатории 10
Библиография 11

Р Е К О М Е Н Д А Ц И И П О М Е Т Р О Л О Г И И

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНЕДРЕНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ЛАБОРАТОРИИ

Подтверждение соответствия установленным требованиям

Дата введения — 2009—07—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на процедуры внедрения в лаборатории методик количественного химического анализа (МКХА):

- разработанных и аттестованных в соответствии с ГОСТ Р 8.563;
- содержащих значения показателей точности, установленные на основе межлабораторного оценочного эксперимента по ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4.

Настоящие рекомендации устанавливают процедуру подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории МКХА требованиям нормативного документа (НД) на эту методику.

Настоящие рекомендации разработаны с учетом требований ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, [1]. [2].

Настоящие рекомендации не распространяются на стандартизованные МКХА, используемые за пределами целевой области их применения.

Положения настоящих рекомендаций могут быть использованы при внедрении в лаборатории стандартов на методы испытаний, в том числе разработанных в соответствии с ГОСТ Р 8.580, а также других НД, содержащих аттестованные методики измерений(МВИ), допущенные к применению в сети лабораторий федеральных органов исполнительной власти [например, НД на МВИ, утвержденные в виде федеральных природоохранных нормативных документов (ПНДФ), нормативно-методических документов в области санитарно-гигиенического контроля и надзора (МУК) и т. п.].

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 8.580—2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Определение и применение показателей прецизионности методов испытаний нефтепродуктов

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

Издание официальное

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 и определения

В настоящих рекомендациях применены термины по ГОСТ Р ИСО 5725-1, [1], [3].

4 Общие положения

4.1 Важным элементом системы менеджмента испытательной (измерительной) лаборатории, применяющей стандартизованные МКХА, является (ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, пункт 5.4.2) подтверждение возможности правильно использовать эти методики в лаборатории (далее — процедура подтверждения).

4.2 Процедура подтверждения предусматривает (на стадии внедрения методики в лаборатории — стадии, предшествующей проведению рабочих измерений) демонстрацию адекватности (подтверждение соответствия) реализуемой МКХА требованиям НД на эту методику.

Процедуру подтверждения осуществляют путем:

- обеспечения и контроля необходимых условий для проведения анализа в соответствии с НД на МКХА;
- проверки соответствия операций и приемов, осуществляемых при реализации МКХА в лаборатории, требованиям НД;
- проверки возможности получения в лаборатории результатов анализа с точностью, отвечающей требованиям МКХА (экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории).

4.3 Показатели качества методик анализа, установленные[1)] на основе межлабораторного оценочного эксперимента по ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, в зависимости от принятых подходов к описанию точности измерений [3] могут быть представлены в НД на МКХА в виде приписанной характеристики погрешности, характеристик составляющих погрешности или расширенной неопределенности, составляющих расширенной неопределенности (см. приложение А). При этом для методики анализа соответствующие числовые значения приписанных характеристик погрешности измерений и расширенной неопределенности измерений совпадают (Е.5.3 и Е.5.4 приложения Е [4], [5]).

Примечание — Рекомендуемые схемы перехода от одних характеристик к другим приведены в 5.4 [3].

4.4 Процедуру подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории МКХА требованиям НД осуществляют под руководством менеджера по качеству (либо другого должностного лица, исполняющего его обязанности) либо лица, им уполномоченного, с привлечением специалистов лаборатории, проводящих анализ рабочих проб.

4.5 Процедура подтверждения, порядок регистрации полученных результатов, требования к заключению о соответствии реализованной МКХА требованиям НД должны быть установлены в Руководстве по качеству лаборатории.

4.6 Положительные результаты подтверждения соответствия являются основанием для использования МКХА в лаборатории и проведения последующего внутрилабораторного контроля качества получаемых по ней результатов анализа.

4.7 При внесении изменений в НД на МКХА правильность применения МКХА в лаборатории подлежит повторному подтверждению.

[1)] При установлении показателей качества методик анализа реализованы следующие положения:

- оценка математического ожидания систематической погрешности (оценка смещения) методики анализа незначима или на нее введена поправка в результаты анализа;
- воздействия, влияющие на результаты анализа, не наблюдаемые в процессе межлабораторного эксперимента, незначимы или должным образом учтены при установлении показателя точности методики анализа.

5 Процедуры подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории методики количественного химического анализа требованиям нормативного документа

5.1 Обеспечение и контроль необходимых условий для проведения анализа в соответствии с НД на МКХА должны предусматривать (применительно к установленной процедуре анализа):

- проверку использования актуализированного НД на МКХА и его доступности для всех участников анализа;
- проверку наличия (при необходимости — закупку) технических средств (средств измерений, испытательного оборудования, оборудования для отбора проб, вспомогательного оборудования, в том числе для подготовки проб, и т. п.), реактивов, материалов, стандартных образцов (СО), методик приготовления аттестованных смесей;
- организацию (контроль сроков) поверки (калибровки) средств измерений, аттестации испытательного оборудования, проверки технического состояния вспомогательного оборудования;
- проверку:

1) условий хранения и сроков годности экземпляров СО;
2) условий и сроков хранения реактивов, материалов, растворов, образцов проб;
3) соответствия экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости;
4) стабильности градуировочной характеристики;
5) качества реактивов с истекшим сроком хранения;
6) условий и правил отбора проб и их доставки (при необходимости);
7) качества дистиллированной воды и т. п.;

- обучение персонала работе в соответствии с НД на МКХА;
- распределение обязанностей между сотрудниками лаборатории по реализации элементов процедуры выполнения анализа.

5.2 Проверка соответствия операций и правил, осуществляемых при реализации в лаборатории МКХА, требованиям НД предусматривает проверку всех этапов процедуры анализа, выполняемых расчетов и регистрации данных.

При необходимости конкретизации (уточнения) отдельных этапов процедуры анализа разрабатывают соответствующие лабораторные процедуры в дополнение к установленным в НД.

5.3 Экспериментальную проверку правильности использования МКХА в лаборатории допускается проводить одним из следующих способов:

- оцениванием в лаборатории показателей качества результатов МКХА и проверкой их соответствия показателям качества, установленным в НД на МКХА (способ 1);
- проверкой соответствия повторяемости результатов МКХА и лабораторного смещения[1)] при реализации МКХА в лаборатории требованиям НД на МКХА (способ II).

Примечания

1 Экспериментальная проверка предусматривает проведение специального эксперимента, реализуемого в соответствии с 5.4 (способ I) либо 5.5(способ II). Допустимо использование архивных данных — при их наличии в лаборатории.

2 С учетом того, что большинство НД на МКХА имеют установленные показатели качества в виде приписанных характеристик погрешности и ее составляющих, в настоящих рекомендациях приведены алгоритмы оценки пригодности МКХА с использованием характеристик погрешности и ее составляющих.

5.4 Экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории (способ I)

5.4.1 Организация специального эксперимента и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа могут быть реализованы в соответствии с приложениями Б [1] и В [1].

5.4.2 Полученные в ходе специального эксперимента показатели качества результатов анализа ($\sigma_{r_л}$ — показатель повторяемости результатов анализа, $\sigma_{R_л}$ — показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, $\Delta_л$ — показатель точности результатов анализа) сопоставляют с соответствующими показателями качества методики анализа(σ_r, σ_R, Δ, см. приложение А).

5.4.3 При выполнении условий — $\sigma_{r_л} \le \sigma_r, \sigma_{R_л} \le \sigma_R, \Delta_л \le \Delta$:

- принимают решение о соответствии процедуры анализа в лаборатории требованиям МКХА;
- значения показателей качества результатов анализа, фактически обеспечиваемые в лаборатории, оформляют протоколом (рекомендуемая форма протокола приведена в приложении Б);

[1)] Под лабораторным смещением понимают разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, и принятым опорным значением.

- устанавливают нормативы внутрилабораторного контроля применительно к реализуемым схемам контроля (например, по [1]) с использованием показателей качества, оформленных протоколом.

Примечания

1 Если оцененный в эксперименте показатель точности результатов анализа имеет несимметричный интервал $[\Delta_{л,н}; \Delta_{л,в}]$, то условием сопоставления для показателя точности является: $|\Delta_{л,н}| \le \Delta, \Delta_{л,в} \le \Delta$.

2 Допустимо нормативы внутрилабораторного контроля рассчитывать с использованием показателей качества методики анализа, установленных в НД на МКХА.

5.4.4 При невыполнении условий по 5.4.3 (либо одного из них) процедура анализа в лаборатории не может быть признана соответствующей требованиям МКХА. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения МКХА в лаборатории.

5.5 Экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории (способ II)

5.5.1 Экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории способом II требует проведения:

- специального эксперимента для проверки соответствия повторяемости требованиям МКХА;
- специального эксперимента для проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА.

Специальный эксперимент для проверки соответствия повторяемости требованиям МКХА может быть осуществлен с использованием одной рабочей пробы (см. 5.5.2), нескольких рабочих проб[1)] (см. 5.5.3).

Специальный эксперимент для проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА может быть осуществлен с использованием образцов для контроля (ОК) (см. 5.5.4), метода добавок (см. 5.5.5), другой (контрольной) методики анализа (см. 5.5.6).

Примечания

1 Экспериментальную проверку проводят для рабочего диапазона измерений при применении МКХА в лаборатории.

2 Экспериментальную проверку проводят для поддиапазонов (диапазона) измерений с постоянными значениями показателей качества МКХА. Поддиапазоны выбирают по 6.1.11 [1].

5.5.2 Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям методики с использованием одной однородной рабочей пробы

5.5.2.1 Отбор рабочей пробы проводят в количестве, достаточном для получения N результатов единичного анализа (в соответствии с [2] $N \ge 16$). Содержание определяемого компонента в рабочей пробе должно находиться в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений.

5.5.2.2 В условиях повторяемости получают N результатов единичного анализа (параллельных определений) пробы.

5.5.2.3 Рассчитывают среднеарифметическое $\overline{X}$ и среднеквадратичное отклонение (СКО) $S_{r_л}$ результатов параллельных определений:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{N} X_i}{N}, \quad S_{r_л} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (X_i - \overline{X})^2}{N-1}},$$

где $\{X_i, i = 1,\ldots, N\}$ — результаты параллельных определений рабочей пробы;

N — число результатов параллельных определений пробы.

5.5.2.4 Рассчитывают норматив контроля K_r по формуле

$$K_r = \mu(\nu)\,\sigma_r,$$

где σ_r — показатель повторяемости методики анализа в виде СКО, соответствующий содержанию компонента в пробе, найденному как среднеарифметическое значение результатов параллельных определений, — $\overline{X}$[2)];

---

1) Допустимо использование образцов для контроля — ОК: СО или аттестованных смесей (АС), адекватных по составу анализируемым пробам, т. е. ОК, для которых возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность.

2) При применении ОК σ_r соответствует аттестованному значению ОК.

$\mu(\nu)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (значения $\mu(\nu)$ см., например, в таблице 15 [1]);

$$\nu = N - 1.$$

Примечание — Если показатель повторяемости методики анализа приведен в виде предела повторяемости r, то σ_r рассчитывают по формуле

$$\sigma_r = r/Q(P, n),$$

где $Q(P, n)$ — коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P и n — числа параллельных определений, предусмотренных методикой анализа (значения $Q(P, n)$ см., например, в таблице 3 [1]).

5.5.2.5 При выполнении условия $S_{r_л} \le K_r$ принимают решение:

- показатель повторяемости результатов анализа соответствует требованиям МКХА;
- $S_{r_л} \approx \sigma_{r_л}$.

Примечание — Допустимо в качестве показателя повторяемости результатов анализа $\sigma_{r_л}$ принять показатель повторяемости методики анализа σ_r.

5.5.2.6 Если $S_{r_л} > K_r$, то повторяемость результатов анализа в лаборатории не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения методики анализа в лаборатории.

5.5.3 Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям МКХА с использованием нескольких рабочих проб

5.5.3.1 Отбирают рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует проверяемому поддиапазону (диапазону) с постоянным значением показателя повторяемости методики анализа — σ_r.

5.5.3.2 Число рабочих проб и число параллельных определений каждой пробы определяют из условия: $M(n' - 1) \ge 15$ (в соответствии с [1]),

где M — число рабочих проб;

n' — число параллельных определений каждой пробы.

5.5.3.3 Для каждой рабочей пробы получают n' результатов параллельных определений.

5.5.3.4 Рассчитывают среднеарифметические $\overline{X}_m$ результатов параллельных определений для каждой m-й пробы и общее среднеквадратичное отклонение по всем результатам параллельных определений $S_{r_л}$:

$$\overline{X}_m = \sum_{i=1}^{n'} X_{m,i} / n',\ i = 1,\ldots, n', m = 1,\ldots, M, S_{r_л} = \sqrt{\sum_{m=1}^{M} \frac{\sum_{i=1}^{n'} (X_{m,i} - \overline{X}_m)^2}{M(n' - 1)}},$$

где $\{X_{m,i}, i = 1,\ldots, n'\}$ — результаты параллельных определений m-й пробы, $m = 1,\ldots, M$.

5.5.3.5 Расчет норматива контроля K_r[1)], принятие решения по результатам проверки соответствия повторяемости результатов анализа требованиям МКХА осуществляют в соответствии с 5.5.2.4—5.5.2.6.

5.5.4 Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА с использованием образцов для контроля

5.5.4.1 Для проверки выбирают или создают ОК, адекватный анализируемым пробам. Аттестованное значение ОК должно находиться в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений. Характеристика погрешности (неопределенность) аттестованного значения ОК должна быть незначима на фоне показателя точности методики анализа.

5.5.4.2 С целью сформировать оценку лабораторного смещения $\theta^*_л$ в лаборатории необходимо получить n_1 результатов параллельных определений аттестованной характеристики ОК ($\{X_i, i = 1,\ldots, n_1\}$).

Выбор значения n_1 должен гарантировать выполнение условия: погрешность метода оценки лабораторного смещения не вносит значимого вклада в погрешность МКХА, т. е. СКО среднеарифметического результатов параллельных определений $\frac{\sigma_{r_л}}{\sqrt{n_1}}$ незначимо на фоне СКО воспроизводимости результатов единичного анализа σ^*_R (установленного при совместных исследованиях в межлабораторном эксперименте) — $\frac{\sigma_{r_л}}{\sqrt{n_1}} \le 0{,}2\,\sigma^*_R$ [2].

---

1) Норматив контроля рассчитывают для числа степеней свободы $\nu = M(n' - 1)$.

Число результатов параллельных определений n_1 определяют исходя из условия

$$n_1 \geq \left(\frac{\sigma_{r_л}}{0{,}2\sigma_R^*} \right)^2,$$

где $\sigma_R^* = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2}$, $\sigma_L^2 = \sigma_R^2 - \sigma_r^2 / n$;

σ_R — значение показателя воспроизводимости МКХА в виде СКО, соответствующее аттестованному значению ОК;

σ_L — СКО межлабораторной вариации;

n — число параллельных определений, установленное в НД на МКХА.

Примечание — Если показатель воспроизводимости МКХА приведен в виде предела воспроизводимости R, то σ_R рассчитывают по формуле

$$\sigma_R = \frac{R}{Q(P,m)},$$

где $Q(P, m)$ — коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P и числа m результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, при принятых $P = 0{,}95$ и $m = 2Q(P, m) = 2{,}77$.

5.5.4.3 Выполняют n_1 параллельных определений аттестованной характеристики ОК.

5.5.4.4 Рассчитывают:

- среднее значение результатов параллельных определений $\overline{X}_{n_1}$ (X_i, $i = 1,\ldots, n_1$) аттестованной характеристики ОК:

$$\overline{X}_{n_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} X_i}{n_1};$$

- оценку лабораторного смещения $\theta_л^*$: $\theta_л^* = \overline{X}_{n_1} - C$ (C — аттестованное значение ОК);

- оценку СКО повторяемости результатов параллельных определений аттестованной характеристики ОК S_w:

$$S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \overline{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}};$$

- оценку СКО погрешности лабораторного смещения S_Δ:

$$S_\Delta = \sqrt{S^2(\Delta) - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_w^2}{n_1}},$$

где $S(\Delta)$, S_r — оценки СКО погрешности и повторяемости методики анализа соответственно.

Если показатель точности МКХА сформирован на основе только показателя воспроизводимости[1)], то S_Δ рассчитывают по формуле

$$S_\Delta = \sqrt{S_R^2 - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_w^2}{n_1}} = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_w^2}{n_1}} = S_D.$$

где $S_R(S_L)$ — оценка СКО воспроизводимости (межлабораторной вариации) методики анализа;

S_D — СКО комбинированной прецизионности по [2].

Примечания

1 $S(\Delta)$, S_r, S_R, S_L представляют собой надежно установленные оценки соответствующих показателей качества МКХА: $S(\Delta) \approx \sigma(\Delta)$, $S_r \approx \sigma_r$, $S_R \approx \sigma_R$, $S_L \approx \sigma_L$.

2 Если проверку соответствия показателя повторяемости требованиям МКХА проводили с использованием ОК и число параллельных определений N по 5.5.2.3 соответствует условию по 5.5.4.2, то для оценки лабораторного смещения используют результаты по 5.5.2.3, принимая при этом $n_1 = N$, $\overline{X}_{n_1} = \overline{X}$, $S_w = S_{r_л}$.

[1)] Например, методики испытаний нефти и нефтепродуктов, разрабатываемые и аттестуемые по ГОСТ Р 8.580.

5.5.4.5 При выполнении условия $|\theta_{л}^{*}| \le 2S_{\Delta}$ принимают решение о соответствии лабораторного смещения требованиям МКХА.

5.5.4.6 Если $|\theta_{л}^{*}| > 2S\Delta$, то точность результатов анализа не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения МКХА в лаборатории.

5.5.5 Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА с использованием метода добавок

5.5.5.1 Для проведения эксперимента используют пробу и пробу с добавкой определяемого компонента. Содержание определяемого компонента в пробе и пробе с добавкой должно находиться в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений с постоянными значениями показателей точности $\sigma(\Delta)$, воспроизводимости σ_R и повторяемости σ_r МКХА. Значение добавки C_d должно удовлетворять условию: $C_d > 4\,\sigma(\Delta)$.

5.5.5.2 Отбирают рабочую пробу в количестве, достаточном для получения $2n_1$ результатов единичного анализа (n_1 определяют аналогично 5.5.4.2). Пробу делят на две части и в одну часть вносят добавку определяемого компонента.

5.5.5.3 В условиях повторяемости получают по n_1 результатов параллельных определений пробы X_i и пробы с добавкой $X_{d,\,i}$.

5.5.5.4 Рассчитывают:

$$\overline{X}_{n_1} = \sum_{i=1}^{n_1} X_i \,/\, n_1, \overline{X}_{d,n_1} = \sum_{i=1}^{n_1} X_{d,i} \,/\, n_1,\ \theta_{л}^{*} = \overline{X}_{d,n_1} - \overline{X}_{n_1} - C_d,$$

$$S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1}(X_i - \overline{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}},\quad S_{d,w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1}(X_{d,i} - \overline{X}_{d,n_1})^2}{n_1 - 1}},$$

$$S_{\Delta} = \sqrt{S^2(\Delta) - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_w^2}{n_1} + \frac{S_{d,w}^2}{n_1}},$$

где $\{X_i,\ i = 1,\ldots, n_1\}$ — результаты параллельных определений для рабочей пробы;

$\{X_{d,\,i},\ i = 1,\ldots, n_1\}$ — результаты параллельных определений для рабочей пробы с добавкой.

Примечание — Если показатель точности МКХА сформирован на основе только показателя воспроизводимости, то S_{Δ} рассчитывают по формуле $S_{\Delta} = S_D = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_w^2}{n_1} + \frac{S_{d,w}^2}{n_1}}$.

5.5.5.5 Принятие решения по результатам проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА проводят в соответствии с 5.5.4.5, 5.5.4.6.

5.5.6 Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям методики с использованием другой (контрольной) методики анализа

5.5.6.1 Для проведения эксперимента используют:

а) контрольную методику, удовлетворяющую следующим условиям:

1) диапазон измерений соответствует проверяемому поддиапазону (диапазону) измерений;

2) установлены значения показателя точности результатов анализа при ее реализации в лаборатории;

3) показатель точности результатов анализа для контрольной методики незначим на фоне показателя точности проверяемой методики;

4) результаты анализа, получаемые по контрольной методике, соответствуют требованиям внутрилабораторного контроля;

б) рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых находится в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений с постоянными значениями показателей точности, воспроизводимости, повторяемости как для проверяемой, так и для контрольной методики анализа (число рабочих проб — n_1 определяют аналогично 5.5.4.2).

5.5.6.2 Отбирают n_1 рабочих проб, каждую в количестве, достаточном для получения одного результата единичного анализа как по проверяемой, так и по контрольной МКХА.

5.5.6.3 Получают в условиях, близких к повторяемости, n_1 пар (X_i и $X_{кi}$) результатов единичного анализа (X_i — результаты анализа, полученные по проверяемой методике, $X_{кi}$ — результаты анализа, полученные по контрольной методике).

5.5.6.4 Рассчитывают:

$$y_i = X_i - X_{кi},\ \overline{Y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} y_i}{n_1},\ S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1}(y_i - \overline{Y})^2}{n_1 - 1}},$$

$$S_\Delta = \sqrt{S^2(\Delta) - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_y^2}{n_1}},$$

где $\{X_i,\ i = 1,\ldots, n_1\}$ — результаты определений i-й рабочей пробы, получаемые по проверяемой методике;

$\{X_{кi},\ i = 1,\ldots, n_1\}$ — результаты определений i-й рабочей пробы, получаемые по контрольной методике;

y_i — разность результатов анализа i-й пробы, полученных по проверяемой и по контрольной методике;

$\overline{Y}$ — оценка лабораторного смещения для проверяемой методики;

S_y — СКО, характеризующее разброс результатов, получаемых по проверяемой и по контрольной методике;

$S(\Delta) \approx \sigma(\Delta)$ — показатель точности проверяемой методики анализа в виде СКО;

$S_r \approx \sigma_r$ — СКО повторяемости проверяемой методики анализа.

Примечание — Если показатель точности МКХА сформирован на основе только показателя воспроизводимости, то S_Δ рассчитывают по формуле

$$S_\Delta = S_D = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_y^2}{n_1}}.$$

5.5.6.5 Принятие решения по результатам проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА проводят по 5.5.4.5, 5.5.4.6, принимая $\theta_л^*$ равным $\overline{Y}$.

5.5.7 Если повторяемость результатов анализа и лабораторное смещение соответствуют требованиям методики анализа, то делают следующие выводы:

- процедура анализа в лаборатории соответствует требованиям методики;
- за значение показателя точности результатов анализа $\Delta_л$ допустимо принять значение показателя точности методики анализа — Δ, за значение показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа $\sigma_{R_л}$ — значение показателя воспроизводимости методики анализа σ_R;
- нормативы внутрилабораторного контроля допустимо устанавливать с использованием показателей качества МКХА[1)].

По мере накопления информации в процессе внутрилабораторного контроля значения показателей качества результатов анализа (а следовательно, и нормативы внутрилабораторного контроля) могут быть уточнены с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений, оценка которых может быть проведена, например, на основе результатов контрольных процедур[2)], полученных при построении контрольных карт Шухарта по 6.3.2.5, 6.3.3.5—6.3.3.15 [1].

[1)] Допустимо нормативы внутрилабораторного контроля устанавливать на основе следующих значений:
$\Delta_л = 0{,}84\Delta$,
$\sigma_{R_л} = 0{,}84\sigma_R$, если
$|\theta_л^*|$ существенно меньше $2S_\Delta$.

[2)] Необходимое число результатов контрольных процедур может быть установлено по приложению Ж [1] либо по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

Приложение А
(справочное)

Сравнительный анализ двух подходов к представлению показателей качества методики количественного химического анализа

Таблица А.1 — Номенклатура показателей качества МКХА

Приписанная характеристика погрешности, характеристики составляющих погрешности	Расширенная неопределенность, составляющие расширенной неопределенности
Показатель точности методики	
Δ — приписанная характеристика погрешности (интервальная оценка)*	U — расширенная неопределенность (интервальная оценка)
$\sigma(\Delta)$ — СКО приписанной характеристики погрешности (точечная оценка)	u_c — суммарная стандартная неопределенность (точечная оценка)
$\Delta = Z\sigma(\Delta)$, где Z — квантиль распределения	$U = k\,u_c$, где k — коэффициент охвата
$X \pm \Delta$, P — форма представления результата анализа	$y \pm U$, k — форма представления результата анализа
X — результат анализа	y — результат анализа
Показатель воспроизводимости методики	
σ_R — СКО воспроизводимости методики ($\sigma_R \approx S_R$)	S_R — оценка стандартного отклонения воспроизводимости $\leftrightarrow$ стандартная неопределенность (в условиях воспроизводимости)
Показатель повторяемости методики	
σ_r — СКО повторяемости методики ($\sigma_r \approx S_r$)	S_r — оценка стандартного отклонения повторяемости $\leftrightarrow$ стандартная неопределенность (в условиях повторяемости)
Показатель правильности методики	
θ — оценка математического ожидания систематической погрешности (вводимая поправка в результаты измерений)	$\hat{\delta}$ — оцененное смещение (вводимая поправка в результаты измерений)
Δ_c — оценка систематической погрешности методики	$U(\hat{\delta})$ — расширенная неопределенность оценки смещения
$\Delta_c = Z\sigma_c$	$U(\hat{\delta}) = ku(\hat{\delta})$
σ_c — СКО неисключенной систематической погрешности	$u(\hat{\delta})$ — стандартная неопределенность оценки смещения
* $\lvert\Delta_н\rvert = \Delta_в = \Delta$, где $[\Delta_н, \Delta_в]$ — границы интервала (н — нижняя; в — верхняя), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по методике, находится с принятой вероятностью P.	

Таблица А.2 — Связь СКО приписанной характеристики погрешности и суммарной стандартной неопределенности с их составляющими

Связь СКО приписанной характеристики погрешности с ее составляющими	Связь суммарной стандартной неопределенности с ее составляющими
$\delta(\Delta) = \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_R^2}$, где $\sigma_R^2 = \sigma_L^2 + \sigma_r^2 / n$; n — число результатов параллельных определений, предусмотренное НД на МКХА; σ_L — СКО межлабораторной вариации (СКО лабораторной составляющей систематической погрешности)	$u_c(y) = \sqrt{u(\hat{\delta})^2 + S_R^2}$, где u_c — суммарная стандартная неопределенность (точечная оценка); $u(\hat{\delta})$ — стандартная неопределенность оценки смещения; $S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 / n$; S_L — стандартная неопределенность межлабораторной вариации

Приложение Б
(рекомендуемое)

Форма протокола установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации методики количественного химического анализа в конкретной лаборатории

Протокол
установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации МКХА в лаборатории[1)]

Наименование лаборатории, применяющей данную методику

_____

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе данных специального эксперимента, полученных в период с ___ по ____.

Диапазон измерений и значения показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа:

Диапазон 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 P) $\pm \Delta_{с_л}$ ($[\Delta_{с_л,н}, \Delta_{с_л,в}]$)	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P) $\pm \Delta_л$ ($[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,в}]$)

СОГЛАСОВАНО
Представитель метрологической службы предприятия
(менеджер по качеству лаборатории)

_____

«___» _____ 200 _____ г.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель лаборатории

_____

«___» _____ 200 _____ г.

[1)] Установленные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены по результатам внутреннего контроля. В этом случае необходимо оформление нового протокола.

Библиография

[1] РМГ 76—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004

[2] Р 50.1.060—2006 Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений. — М.: Стандартинформ, 2007

[3] РМГ 43—2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Применение Руководства по выражению неопределенности измерений

[4] Руководство по выражению неопределенности измерения.— Пер. с англ. — СПБ.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999

[5] МИ 1317—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров. — М.: ВНИИС, 2004

УДК 53.088:54.052:006.354 ОКС 17.020 Т80

Ключевые слова: методика количественного химического анализа, показатели качества методики анализа, показатель воспроизводимости методики анализа, показатель повторяемости методики анализа, предел воспроизводимости, предел повторяемости, лабораторное смещение, неопределенность (измерений), экспериментальная проверка правильности использования методики анализа

Рекомендации по метрологии

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНЕДРЕНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ЛАБОРАТОРИИ

Подтверждение соответствия установленным требованиям

Р 50.2.060—2008

БЗ 9—2008/10

Редактор *Л.В. Афанасенко*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 22.12.2008. Подписано в печать 05.02.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,30. Тираж 419 экз. Зак. 55. Изд. № 3752/4.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru