ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.509—
2005

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Москва
МЕТЕОАГЕНТСТВО РОСГИДРОМЕТА
2006

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.509-2005

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Москва
Метеоагентство Росгидромета
2006

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ) Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.А.Назарова, канд. хим. наук (руководитель разработки); Л.В.Боева, канд. хим. наук; Т.О. Гончарова, канд. хим. наук

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 15.06.2005 г.

4 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.509-2005 от 30.06.2005 г.

5 ВЗАМЕН РД 52.24.509-96 «Методические указания. Порядок проведения работ по контролю качества гидрохимической информации»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения и обозначения 2
4 Общие положения 5
5 Контроль качества пробоотбора и качества дистиллированной воды..... 8
6 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа 11
7 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт..... 17
8 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа..... 19
9 Контроль стабильности градуировочной характеристики 25
10 Внутрилабораторный контроль сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации 26

Приложение А (рекомендуемое) Форма регистрации результатов анализа холостых полевых проб..... 30

Приложение Б (рекомендуемое) Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа 31

Приложение В (рекомендуемое) Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа 33

Приложение Г (рекомендуемое) Форма записи результатов контроля стабильности градуировочной характеристики 35

Приложение Д (рекомендуемое) Способы построения градуировочной характеристики 36

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Дата введения 2006-01-01

1 Область применения

Настоящий документ устанавливает порядок проведения и содержание работ по внутреннему (внутрилабораторному) контролю качества гидрохимической информации и предназначен для организаций и предприятий, осуществляющих наблюдения за загрязнением и состоянием поверхностных вод суши, в том числе для оперативно-производственных подразделений межрегиональных территориальных управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС).

Руководящий документ разработан с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725 (ч.1-4, 6), МИ 2335, МИ 2336 и существующей практики работ по контролю качества в организациях Росгидромета.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ Р 8.563-96 ГСИ. Методики выполнения измерений.

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

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

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.

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

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

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

МИ 2334-2002 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.

МИ 2335-2003 ГСИ. Внутрилабораторный контроль качества результатов количественного химического анализа.

МИ 2336-2002 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

РМГ 61-2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

3 Термины, определения и обозначения

3.1 В настоящем руководящем документе применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **методика количественного химического анализа, методика анализа**: Совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа с установленными характеристиками погрешности (неопределённости).

3.1.2 **результат единичного анализа (определения)**: Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа (по МИ 2336).

3.1.3 **результат контрольного определения**: Результат единичного определения, выполненного для целей контроля (по МИ 2335).

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

Примечание – Если методикой не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения (по МИ 2335).

3.1.5 **показатели качества результатов анализа** (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории): Показатель точности, показатель правильности – оценка систематической погрешности лаборатории, показатель повторяемости, показатель внутрилабораторной прецизионности (по МИ 2335).

3.1.6 **показатели качества методики анализа**: Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа), полученного при реализации конкретной методики (далее – характеристика погрешности результатов анализа и ее составляющих).

3.1.7 **прецизионность**: Степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных установленных условиях (по МИ 2335).

3.1.8 **промежуточная прецизионность**: Прецизионность в условиях, в которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на идентичных пробах при вариации одного (например, время) или нескольких (например, исполнители и время) факторов из числа факторов, формирующих разброс результатов анализа при применении методики в конкретной лаборатории (по МИ 2335).

3.1.9 **внутрилабораторная прецизионность**: Промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.) формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории (по МИ 2335).

3.1.10 **стандартное (среднеквадратическое) отклонение внутрилабораторной прецизионности**: Среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов анализа получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (по МИ 2335 с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.1.11 **повторяемость**: прецизионность в условиях повторяемости (условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах, в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени) (по ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.1.12 **воспроизводимость**: прецизионность в условиях воспроизводимости (условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на идентичных пробах, но в различных условиях: разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, разные экземпляры средств измерений одного типа, разные лаборатории)(по ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.1.13 **предел внутрилабораторной прецизионности**: Допускаемое для принятой вероятности Р абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности (по МИ 2335).

3.1.14 **предел воспроизводимости**: Допускаемое при принятой вероятности абсолютное расхождение между двумя результатами анализа (результатами единичного анализа), полученными в условиях воспроизводимости (по МИ 2336, с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1)

3.1.15 **предел повторяемости**: Допускаемое при принятой вероятности Р абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим результатами из n результатов единичного анализа, полученными в условиях повторяемости (по МИ 2336, с учетом ГОСТ ИСО 5725-1)

3.1.16 **правильность:** Степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному (или в его отсутствии принятому опорному значению (по МИ 2336, с учетом ГОСТ ИСО 5725-1).

3.1.17 **систематическая погрешность лаборатории** (при реализации конкретной методики анализа): Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (по МИ 2335, с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1)

3.1.18 **систематическая погрешность методики анализа:** Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученного во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику и истинным значением измеряемой характеристики (или в его отсутствии принятом опорным значением) (по МИ 2336, с учетом ГОСТ ИСО 5725-1)

3.1.19 **норматив контроля**: Численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа

соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям (по МИ 2335).

3.1.20 **приписанные характеристики погрешности методики анализа и ее (погрешности) составляющих:** Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализа (по МИ 2336)

3.1.21 **предел обнаружения**: Минимальная концентрация компонента, *определяемая по разности сигнала холостого раствора и раствора, концентрация* компонента в котором обнаруживается с заданной достаточно высокой (P=0,95 или P=0,99) доверительной вероятностью.

3.2 В настоящем руководящем документе применяют следующие обозначения:

P – доверительная вероятность;

$\pm\Delta$ [$\Delta_н$ $\Delta_в$] – показатель точности методики анализа (для P=0,95), характеристика погрешности методики анализа (интервальная оценка);

$\pm\Delta_л$[$\Delta_{л,н}$, $\Delta_{л,в}$] – показатель точности результата анализа (для P=0,95), характеристика погрешности результатов анализа (интервальная оценка) в конкретной лаборатории);

$\pm\delta$ – показатель точности методики анализа, (для P=0,95), характеристика погрешности методики анализа в относительных единицах, % (интервальная оценка);

$\pm\Delta_с$ [$\Delta_{с,н}$, $\Delta_{с,в}$] – показатель правильности методики анализа (для P=0,95), характеристика систематической погрешности методики анализа (интервальная оценка);

$\Theta_л$ – математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории;

σ_R – показатель воспроизводимости методики анализа (точечная оценка);

$\sigma_{R,л}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа;

R – предел воспроизводимости;

$R_л$ – *предел внутрилабораторной прецизионности*;

σ_r – показатель повторяемости методики анализа (точечная оценка);

r_n – предел повторяемости для «n» результатов параллельных определений;

n – число параллельных определений;

X – результат единичного анализа, результат контрольного определения;

$\bar{X}$ - результат анализа, результат контрольного измерения (среднее арифметическое значение из n параллельных);

X' - результат единичного анализа разбавленной пробы;

X'' - результат единичного анализа разбавленной пробы с добавкой ;

X''' - результат единичного анализа рабочей пробы с добавкой;

$\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов анализа, результатов контрольных измерений;

С – аттестованное значение образца для контроля (ОК): стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси (АС) по МИ 2334;

η – коэффициент разбавления;

$C_д$ - величина добавки;

$К_к$ – результат контрольной процедуры при контроле погрешности;

К – норматив контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

$R_к$ - результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности ;

$r_к$ – результат контрольной процедуры при контроле повторяемости;

S_x - среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе;

S_{xR} – СКО внутрилабораторной прецизионности;

S_c – СКО систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории;

X_{max} - максимальный результат из «n» параллельных определений;

X_{min} - минимальный результат из «n» параллельных определений;

$К_{вп}$ - 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 лабораторной систематической погрешности результатов анализа;

L – число контрольных процедур.

4 Общие положения

4.1 Качество гидрохимической информации определяется достоверностью данных анализа и последующих заключений о составе исследуемых вод.

4.2 Гарантиями высокого качества гидрохимической информации являются:

- правильный выбор приоритетных показателей состава вод, подлежащих определению;
- отбор представительной пробы воды;
- использование аттестованных методик определения показателей состава вод;
- соблюдение условий выполнения пробоподготовки и анализа, регламентированных методикой выполнения измерений (МВИ), оформленных по ГОСТ Р 8.563 или другими нормативными документами (НД);
- внутренний (внутрилабораторный) контроль качества результатов анализа;
- внутрилабораторный контроль сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации.

4.3 Качество получаемой гидрохимической информации зависит от соблюдения нормативных требований ко всем видам работ, предшествующих анализу в лаборатории и регламентированных в соответствующих нормативных документах.

4.4 Необходимыми этапами обеспечения качества результатов анализа в лаборатории являются:

- своевременная поверка (калибровка) средств измерений (СИ);
- соблюдение правил хранения и сроков годности экземпляров стандартных образцов (СО);
- соблюдение условий и сроков хранения реактивов, материалов, растворов;
- контроль качества дистиллированной воды;
- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- соблюдение условий и правил отбора проб, их доставки и хранения.

4.5 Внутренний контроль качества результатов анализа проводят для МВИ с установленными показателями качества, регламентированных НД и допущенных к применению в установленном порядке.

4.6 Проведение внутреннего контроля и расчет его нормативов основаны на использовании показателей качества методик анализа (или показателей качества результатов анализа, обеспечиваемых в лаборатории при реализации методик анализа).

4.7 Допустимо (при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа при реализации методик применительно к типам анализируемых лабораторией вод) показатели качества результатов анализа устанавливать расчетным способом (исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа при условии $|\Delta_н| = |\Delta_в| = \Delta$) на основе следующих выражений

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

4.8 При организации эксперимента по оцениванию показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа следует руководствоваться МИ 2335 (приложения Б и В)

4.9 Элементами системы внутреннего контроля являются:

- контроль качества холостых проб;
- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализа.

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

4.11 Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

- при внедрении методики анализа;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (смена партии реактивов, использование средств измерений после ремонта и т.д);
- с каждой серией рабочих проб; максимальная серия 15 проб.

Примечания

1 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации контроля стабильности результатов анализа по разделу 7.

2 При малой серии проб (от 4 до 6) допустимо проводить одно контрольное измерение на 2 серии проб.

4.12 Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом путем периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа или контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт.

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

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

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

4.15 Роль средств контроля могут выполнять:

- ОК: СО по ГОСТ 8.315 или АС по МИ 2334;
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава.

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

4.16 Выбор алгоритма проведения отдельно взятой контрольной процедуры определяется:

- контролируемой характеристикой качества результатов анализа (повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, погрешность);
- наличием средств контроля;
- спецификой метода анализа и определяемого компонента.

4.17 В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают:

- при контроле повторяемости – выполнение «n» параллельных определений одной пробы;
- при контроле внутрилабораторной прецизионности – выполнение первичного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности;

- при контроле погрешности результатов анализа – выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля по 4.15.

4.18 Оперативный контроль процедуры анализа проводят на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа приведены в разделе 6.

4.19 Общие положения процедуры контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт приведены в разделе 7.

Процедуры контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности выполнения анализа приведены в разделе 8.

4.21 Организация и проведение работ по оперативному контролю и контролю стабильности результатов анализа подлежат планированию и включению в перечень плановых работ лаборатории.

4.22 В лаборатории должно быть назначено лицо, ответственное за организацию и проведение внутреннего контроля качества результатов анализа.

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

- используемые в лаборатории виды контроля качества результатов применительно к контролируемым объектам и определяемым компонентам, диапазонам концентраций компонентов в рабочих пробах и используемым методикам анализа;
- принятые алгоритмы проведения контрольных процедур;
- используемые средства контроля.

4.24 Если НД на методику анализа устанавливает несколько возможных процедур для получения результата анализа (например, получение результата анализа с экстракцией пробы или без нее), то контроль стабильности анализа проводят для каждой используемой в лаборатории процедуры.

4.25 Процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при реализации методик в лаборатории, процедуры организации, реализуемые элементы, формы и алгоритмы проведения внутреннего контроля являются частью системы качества лаборатории, документально оформляемой в «Руководстве по качеству» лаборатории с учетом требований ГОСТ Р ИСО МЭК 17025.

5 Контроль качества пробоотбора и качества дистиллированной воды

5.1 Факторы, влияющие на качество пробоотбора

Основными факторами, влияющими на качество отбора проб являются следующие:

- загрязнение пробы из-за неподготовленного оборудования для отбора и фильтрования проб, плохого качества консервирующих веществ, неправильного хранения и транспортирования проб, неквалифицированной работы оператора;
- нестабильность пробы, несоблюдение условий ее хранения и транспортирования;
- неправильная консервация пробы;

5.2 Контроль качества пробоотбора

5.2.1 Суть контроля качества пробоотбора заключается в проведении анализа холостых полевых проб.

Холостые полевые пробы дают возможность оценить:

- чистоту посуды для отбора и хранения проб;
- чистоту фильтров и фильтрующих устройств;
- чистоту пробоотборника;
- чистоту химических консервирующих веществ и т.д.

5.2.2 Для общей оценки качества отбора проб (посуда, фильтры, пробоотборник) отбирают холостые пробы, которые готовят следующим образом.

Пробоотборник промывают 2-3 раза дистиллированной (или бидистиллированной при анализе тяжелых металлов) водой. Последней порцией заполняют склянку для отбора проб воды и далее поступают с ней как с обычной пробой. Если требуется по методике анализа, пробу фильтруют, затем добавляют консервирующие вещества, хранят, обрабатывают и анализируют как обычную пробу воды. Эту же партию дистиллированной воды анализируют в лаборатории (лабораторная холостая проба). Сравнение результатов анализа холостой полевой пробы и холостой лабораторной пробы позволяет выявить погрешность, возникшую за счет отбора, обработки и транспортирования проб.

5.2.3 Для выяснения источника загрязнения (пробоотборник, посуда, консерванты, транспортирование) в случае необходимости проводят анализ отдельных холостых проб. Схема выполнения анализа приведена на рисунке 1.

В лаборатории пробу дистиллированной воды делят пополам. Одну часть пробы (проба А) оставляют в лаборатории, вторую половину пробы делят вновь на две части и отвозят на место отбора (пробы B_1 и B_2). Пробу B_1 обрабатывают также как реальную пробу, пробу B_2 возвращают в лабораторию без какой либо обработки. Сравнивая результаты анализа различных холостых проб устанавливают источники загрязнения.

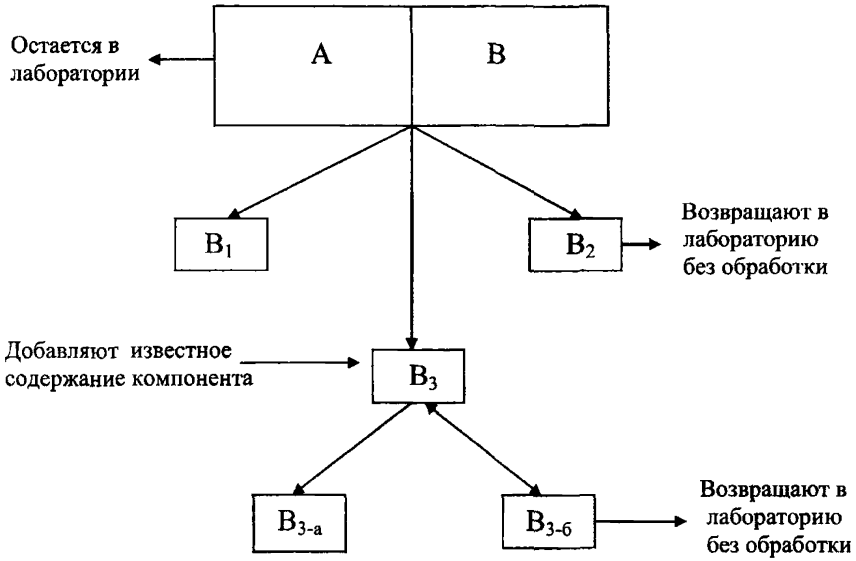
5.2.4 Для определения погрешности, связанной с возможными потерями определяемого (устойчивого) компонента или загрязнением им, готовят пробу дистиллированной воды B_3, в которую добавляют известную концентрацию определяемого компонента и делят пополам (пробы $B_{3\text{-}а}$ и $B_{3\text{-}б}$) и отвозят обе на место отбора.

5.2.5 Пробу $B_{3\text{-}а}$ обрабатывают, как реальную Пробу $B_{3\text{-}б}$ возвращают в лабораторию без обработки.

5.2.6 Холостую полевую пробу считают загрязненной, если содержание определяемого компонента относительно холостой лабораторной пробы превышает величину предела обнаружения используемой методики.

5.2.7 Контроль качества пробоотбора проводят для каждой серии отбора проб и в первую очередь для токсичных компонентов и для компонентов, концентрация которых превышает предельно допустимую.

5.2.8 Результаты контроля заносят в журнал по форме приложения А.



Сравнение результатов анализа проб показывает:

A и B_1	– погрешность при обработке пробы и ее транспортировании;
A и B_2	– погрешность при транспортировании пробы;
B_1 и B_2	– погрешность, связанную с загрязнением емкостей для отбора, фильрованием и хранением проб;
B_2 и $B_{3-б}$	– погрешность, связанную с возможными потерями или загрязнением проб при транспортировании;
$B_{3-а}$ и $B_{3-б}$	– погрешность, связанную с загрязнением емкостей для проб или с обработкой.

Рисунок 1 – Рекомендуемая схема выполнения анализа холостых проб

5.3 Контроль качества дистиллированной воды

5.3.1 По физико-химическим показателям дистиллированная вода должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в ГОСТ 6709.

5.3.2 Дистиллированную воду, применяемую для анализа, хранят в герметически закрытых стеклянных, полиэтиленовых или фторопластовых бутылях, в зависимости от дальнейшего использования.

5.3.3 В зависимости от назначения воды (вида выполняемого анализа) проверяют обычно, 2-3 показателя. Чаще всего, это электропроводность, содержание хлоридов, сульфатов, нитратов или веществ, восстанавливающих перманганат калия.

5.3.4 Для регистрации качества дистиллированной воды в лаборатории должен быть журнал, в котором фиксируют дату приготовления дистиллированной воды и результаты анализа по выбранным нормируемым компонентам.

6 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

6.1 Общие положения

6.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе оценки погрешности результатов контрольной процедуры и сравнения полученной оценки погрешности с установленным нормативом контроля. При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с алгоритмом проведения контрольной процедуры выбирает (при необходимости – готовит) средства контроля.

6.1.2 Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением ОК, рабочих проб, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы.

6.1.3 Расчеты результатов оперативного контроля погрешности, заданной в виде несимметричного относительно нуля интервала, не рассматриваемые в данном документе, приведены в МИ 2335.

6.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля

6.2.1 Применяемые ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность) Погрешность аттестованного значения ОК должно быть не более одной трети характеристики погрешности результатов анализа.

6.2.2 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения аттестованной характеристики образца для контроля $\bar{X}$ и сравнивают его с аттестованным значением С.

6.2.3 За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль

контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 6.6.

6.2.4 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \bar{X} - С \quad (2)$$

6.2.5 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_л \ , \quad (3)$$

где $\pm\Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание – Допустимо в качестве норматива контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$.

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

$$|К_к| \le К, \quad (4)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (4) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (4) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

6.3.1 При применении метода добавок совместно с методом разбавления пробы погрешности, обусловленные операциями разбавления и введения добавок, а также погрешности средств измерений, применяемых для разбавления и введения добавок, не должны вносить статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента.

Примечание – Метод добавок совместно с методом разбавления пробы является предпочтительным для контроля систематической погрешности методики

6.3.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений (см. 6.2.3) содержания компонента в трех контрольных образцах:

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

Значение величины добавки $C_д$ и коэффициента разбавления η удовлетворяют условиям:

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{л\bar{X}} + \Delta_{л\bar{X}'}), \quad (5)$$

$$C_д > \Delta_{л\bar{X}'} + \Delta_{л\bar{X}''}, \quad (6)$$

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

Значения коэффициента разбавления и величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 1. Если характеристики погрешности в диапазоне измеряемых концентраций не постоянны, коэффициент разбавления устанавливают с учетом погрешности определяемого компонента в неразбавленной рабочей пробе.

При значении $\delta > 50$ % этот алгоритм контроля не рекомендуется к использованию.

6.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \bar{X}'' + (\eta-1)\,\bar{X}' - \bar{X} - C_д. \quad (7)$$

Примечание – В частном случае, при η=2, $К_к = \bar{X}'' + \bar{X}' - \bar{X} - C_д$.

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

Характеристика относительной погрешности методики анализа, δ, %	до10	Св. 10 до 20 вкл.	Св. 20 до 30 вкл.	Св. 30 до 40 вкл.	Св. 40 до 50 вкл.
Коэффициент разбавления	От 1,2 до 2,4	От 1,5 до 3,0	От 1,9 до 3,8	От 2,3 до 4,0	От 3 до 4
Величина добавки, % от содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки)	От 20 до 40	От 50 до 100	От 90 до 180	От 130 до 260	От 200 до 400

6.3.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л\bar{X}''}^2 + (\eta-1)^2\Delta_{л\bar{X}'}^2 + \Delta_{д\bar{X}}^2}\quad , \qquad (8)$$

где $\Delta_{д\bar{X}''}$ ($\Delta_{л\bar{X}'}$ и $\Delta_{л\bar{X}}$) - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой, (разбавленной пробе, рабочей пробе).

Примечания

1 Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_л = 0{,}84\cdot\Delta$.

2 В частном случае, если $\Delta_{д\bar{X}''} = \Delta_{л\bar{X}'} = \Delta_{л\bar{X}} = \Delta_л$ и $\eta=2$, $K=\Delta_л\sqrt{3} = 1{,}73\,\Delta_л$.

Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6

6.4 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода добавок

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

Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (ниже нижней границы диапазона методики анализа), то введение в рабочую пробу добавки $C_д$, соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве ОК с аттестованным значением $C_д$ и использовать алгоритм контроля по 6.2 т.е.

$$|K_к| = |\bar{X}''' - C_д|; \quad K = \Delta C_д, \quad |K_к| \le K$$

где $\bar{X}'''$ - результат анализа пробы с добавкой;

$C_д$ - величина добавки;

$\Delta C_д$ - характеристика погрешности результата анализа, соответствующая величине добавки.

6.4.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений (см. 6.3) содержания определяемого компонента в рабочей пробе - $\bar{X}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой - $\bar{X}'''$

Величина добавки $C_д$ удовлетворяет условию

$$C_д > \Delta_{д\bar{X}} + \Delta_{л\bar{X}'''}, \qquad (9)$$

где $\Delta_{л\bar{X}}$, $\Delta_{л\bar{X}'''}$ - характеристика погрешности методики анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и расчетному значению содержания компонента в пробе с добавкой, соответственно.

Примечание – Если для характеристики погрешности (показателя точности) методики анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой, то значения величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 1. Если характеристики погрешности в диапазоне измеряемых концентраций не постоянны, коэффициент разбавления устанавливают с учетом погрешности определяемого компонента в неразбавленной рабочей пробе.

6.4.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \bar{X}''' - \bar{X} - C_д . \qquad (10)$$

6.4.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л\bar{X}'''} + \Delta^2_{л\bar{X}}} \quad , \qquad (11)$$

где $\Delta_{л\bar{X}'''}$, $\Delta_{л\bar{X}}$ - характеристика погрешности результатов, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно.

Примечания

1 Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$.

2 В частном случае, если $\Delta_{л\bar{X}'''} = \Delta_{л\bar{X}} = \Delta_л$, $К = \Delta_л\sqrt{2} = 1{,}41\,\Delta_л$.

6.4.5 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6.

6.5 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода разбавления пробы

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

6.5.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений (см. 6.2.3) содержания определяемого компонента в рабочей пробе - $\bar{X}$ и в рабочей пробе разбавленной в η раз - $\bar{X}''$

Значение коэффициента разбавления η удовлетворяют условиям:

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{л\bar{X}} + \Delta_{л\bar{X}'}), \qquad (12)$$

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

Примечание – Если для характеристики погрешности (показателя точности) методики анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой, то значения величины добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 1. Если характеристики погрешности в диапазоне измеряемых концентраций не постоянны, коэффициент разбавления устанавливают с учетом погрешности определяемого компонента в неразбавленной рабочей пробе.

При значении $\delta > 50\%$ метод контроля с разбавлением пробы не рекомендуется к использованию.

6.5.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \eta \bar{X}' - \bar{X}. \quad (13)$$

6.5.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\eta^2 \Delta_{л\bar{X}'}^2 + \Delta_{л\bar{X}}^2}, \quad (14)$$

где $\Delta_{л\bar{X}'}$, $\Delta_{л\bar{X}}$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе и рабочей пробе, соответственно.

Примечания

1 Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа полученные расчетным путем по формуле $\Delta_{,} = 0{,}84 \cdot \Delta$.

2 В частном случае, если $\Delta_{л\bar{X}'} = \Delta_{л\bar{X}} = \Delta_л$) и $\eta = 2$, $К = \Delta_л \sqrt{5} = 2{,}24\,\Delta_л$.

6.5.5 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6.

6.6 Алгоритм контроля повторяемости

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

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

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

6.6.4 За результат контрольного измерения принимают среднее из результатов «n» контрольных определений, если выполняется условие

$$r_к = X_{max} - X_{min} \le r_n \quad (15)$$

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

$$r_n = Q(P,n)\,\sigma_r, \quad (16)$$

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

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

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

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

6.6.6 При несоблюдении условия (15) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.7 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в приложении Б.

7 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

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

Общие указания по построению контрольных карт даны в ГОСТ Р 50779.40 и МИ 2335.

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

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

- необходимое число контрольных процедур для достоверной оценки каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа (неопределенность оценок характеристик этих показателей не должна превышать 0,33);
- временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур (далее – временной диапазон), устанавливаемый с учетом: длительности процедуры выполнения анализа, стоимости анализа, взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб, анализируемых за определенный период времени.

При установлении временного диапазона могут быть использованы рекомендации по выбору числа контрольных процедур, реализуемых в течение месяца, в зависимости от объема анализируемых проб в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 – Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

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

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

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

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

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

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

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

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

- выбирают алгоритмы проведения контрольных процедур (контроль погрешности – с использованием ОК, метода добавок совместно с методом разбавлением пробы, метода добавок, метода разбавления пробы; 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 (в виде горизонтальных линий) значения средней линии, пределов предупреждения и действия;
- в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур получают результаты контрольных измерений и формируют контрольные процедуры;
- рассчитывают результаты контрольных процедур и в точке, соответствующей номеру контрольной процедуры, наносят их значения на контрольную карту.

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

7.9 Построение контрольных карт Шухарта и карт кумулятивных сумм осуществляют по МИ 2335.

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

8.1 Общие положения

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

8.1.2 Длительность контролируемого периода устанавливают в зависимости от общего числа измерений концентрации компонента в месяц. При числе измерений меньше 30, длительность контролируемого периода 1 год; при числе измерений менее 100 в месяц, длительность контролируемого периода 6 месяцев, при числе измерений более 100 – 3 месяца.

Число контрольных измерений должно быть от 6 (контролируемый период 1 год) до 18 (контролируемый период 3 месяца).

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

8.1.4 В зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля специально планируемый эксперимент может быть организован с применением ОК и метода добавок.

8.2 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

8.2.1 Выбирают ОК, соответствующий требованиям 6.2.1.

8.2.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений ОК ($L \geq 5$) (см. 6.2.). Контролируемый период устанавливают в соответствии с 8.1.2.

Контрольные измерения должны выполнять разные операторы в разные дни

8.2.3 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\bar{\bar{X}}$, их среднеквадратическое отклонение S_x и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\Theta_л$ (отклонение среднего значения результатов измерений от аттестованного значения С образца для контроля) по формулам

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \bar{X}_l}{L}, \qquad (17)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\bar{X}_l - \bar{\bar{X}})^2}{L-1}}, \qquad (18)$$

$$\Theta'_л = \bar{\bar{X}} - C, \tag{19}$$

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

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

$$К_{ВП} = \mu(f)\sigma_{Rл}, \tag{20}$$

где f = L-1;

$\mu(f)$ - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (приведен в таблице 4);

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

Таблица 4 – Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки для доверительной вероятности P=0,95, число степеней свободы f = L-1

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		

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

$$К_П = \sqrt{\frac{(t_{табл}(f)\cdot S_x)^2}{L} + \Delta_{сл}^{\ 2}}, \tag{21}$$

где $t_{табл}(f)$ - квантиль t распределения Стьюдента (приведен в таблице 5);

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

8.2.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной если выполняется условие:

$$S_x \le К_{ВП} \text{ и } |\Theta'_л| \le К_П. \tag{22}$$

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

Таблица 5 – 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		

8.2.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с использованием ОК приведена в таблице В.1 (*приложение* В).

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

8.3.1 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы проводят по результатам специального эксперимента, для этого отбирают природную воду в количестве достаточном для выполнения всех контрольных измерений (6 или 18) в течение всего контролируемого периода (8.1.2) .

8.3.2 Специальный эксперимент проводят при выполнении условий 6.4.1. Величина добавки должна соответствовать требованиям 6.4.2.

8.3.3 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений пробы и пробы с добавкой определяемого компонента (L≥5) (см. 6.4).

8.3.4 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\bar{\bar{X}}$ и $\bar{\bar{X}}'''$ 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_x^0 и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\Theta_л'$ (значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и величиной добавки C_0) по формулам

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \bar{X}_l}{L}, \qquad (23)$$

$$\bar{\bar{X}}''' = \frac{\sum_{l=1}^{L} \bar{X}_l'''}{L}, \qquad (24)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\bar{X}_l - \bar{\bar{X}})^2}{L-1}}, \qquad (25)$$

$$S_x^{\partial} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\bar{X}'''_l - \bar{\bar{X}}''')^2}{L-1}}, \qquad (26)$$

$$\Theta_{\partial}^{'} = \bar{\bar{X}}''' - \bar{\bar{X}} - C_{\partial} \qquad (27)$$

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

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

8.3.5 Рассчитывают нормативы контроля внутрилабораторной прецизионности $\mathbf{K_{вп}}$ и $\mathbf{K^{\partial}_{вп}}$ для доверительной вероятности P=0,95 по формулам

$$\mathbf{K_{вп}} = \mu(f)\sigma_{R\partial 1}, \qquad (28)$$

$$\mathbf{K^{\partial}_{вп}} = \mu(f)\sigma_{R\partial 2}, \qquad (29)$$

где $\sigma_{R\partial 1}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе;

$\sigma_{R\partial 2}$ - СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой;

$\mu(f)$ - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (приведен в таблице 4);

f - число степеней свободы f=L-1.

Примечание – Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа, полученные расчетным путем по формуле $\sigma_{R\partial} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$.

8.3.6 Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности Р=0,95 по формуле

$$К_П=\sqrt{\frac{(t_{табл}(f)\cdot S_x)^2}{L}+(\Delta_{сл1})^2+\frac{(t_{табл}(f)\ S_x^{\partial})^2}{L}(\Delta_{сл2})^2}\ , \qquad (30)$$

где $t_{табл}(f)$ - квантиль t распределения Стьюдента (приведен в таблице 5);

$\Delta_{сл,1}$, $\Delta_{сл,2}$ - характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и в пробе с добавкой, соответственно.

Примечание – Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа полученные расчетным путем по формуле $\Delta_{сл}=0,84\cdot\Delta_c$.

8.3.7 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной если выполняется условие:

$$S_x \le К_{вп},\ S_x^{\partial} \le К_{вп}^{\partial} \text{ и } |\Theta_n'| \le К_П. \qquad (31)$$

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

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

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

8.4.1 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб может быть проведена по результатам оперативного контроля или по результатам специального эксперимента.

8.4.2 При использовании данных оперативного контроля следует учитывать ограничения по содержанию определяемых компонентов в рабочих пробах и величинам добавок. Первоначальное содержание определяемых компонентов в рабочих пробах должно различаться не более чем в 3 раза, а величина добавки должна быть одинаковой.

8.4.3 Специальный эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода и выполнении условия по 6.4.1. При этом рабочие пробы должны быть стабильны во время проведения контрольных измерений.

8.4.4 При проведении эксперимента используют:

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

- одну и ту же величину добавки, отвечающую требованиям по 6.4.2 для каждой пробы.

Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой $l(l=\overrightarrow{1,L})$ рабочей пробы 3 результата контрольных измерений содержания определяемого компонента (два результата контрольных измерений рабочей пробы (основной - $\bar{X}_{1,l}$ и повторной - $\bar{X}_{2,l}$) и результат контрольного измерения рабочей пробы с внесенной добавкой $C_д$ - $\bar{X}_l'''$.

8.4.5 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{K,l}$ и результат контрольной процедуры для контроля погрешности $K_{K,l}$ по формулам

$$R_{K,l} = |\bar{X}_{1,l} - \bar{X}_{2,l}| \qquad (32)$$

$$K_{K,l} = \bar{X}_l''' - \bar{X}_{1,l} - C_д \qquad (33)$$

8.4.6 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности $S_{x\,R}$, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$, статистические оценки математического ожидания систематической погрешности лаборатории $\Theta_л'$, СКО систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории S_c, норматив контроля систематической погрешности результатов анализа $К_{sc}$, полученных в конкретной лаборатории, норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа $К_п$ по формулам

$$S_{x\,R} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} R_{K,l}^{\,2}}{2L}}; \qquad (34)$$

$$К_{ВП} = \mu(f)\sigma_{Rл}; \qquad (35)$$

$$\Theta_л' = \sum_{l=1}^{L} \frac{K_{K,l}}{L}; \qquad (36)$$

$$S_c = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{(K_{K,l} - \Theta_л')^2}{L(L-1)}}; \qquad (37)$$

$$К_{SC} = \mu(f)\frac{\Delta_{сл}}{2}; \qquad (38)$$

$$К_П = \sqrt{(t_{табл}(f)S_c)^2 + \Delta_{сл}^{\,2}}, \qquad (39)$$

где $\mu(f)$ - коэффициент, учитывающий ограниченность выборки для числа степеней свободы f=L (приведен в таблице 4);.

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

$t_{табл}(f)$ - квантиль t распределения Стьюдента (приведен в таблице 5);

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

Примечание – Допустимо для расчета нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа полученные расчетным путем по формулам $\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}$ и $\Delta_{сл} = 0{,}84 \cdot \Delta_c$.

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

$$S_{XR} \le K_{ВП}, \quad S_c \le K_{SC} \text{ и } \Theta'_л \le K_П \qquad (40)$$

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

8.4.8 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб приведена в таблице В3 (приложении В).

9 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

9.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят для всех МВИ, в которых предусмотрено установление градуировочной характеристики.

9.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводит инженер-химик или по его поручению квалифицированный оператор при смене основных реактивов, но не реже одного раза в квартал.

9.4 Средствами контроля являются предусмотренные МВИ образцы для градуировки, т.е. стандартные образцы по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси по МИ 2334.

9.5 При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерение не менее трех образцов для градуировки, содержания измеряемого компонента в которых должны охватывать весь диапазон МВИ. Полученные результаты сравнивают с соответствующими точками первоначальной градуировочной характеристики.

9.6 Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца следующего условия (с учетом вида градуировочной характеристики):

$$K_к = |\bar{X} - C| \le \sigma_R \qquad (41)$$

где $\bar{X}$ - результат контрольного измерения;

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

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

9.8 Если градуировочная характеристика нестабильна, делают вывод о невозможности применения измерительной системы для дальнейших измерений, выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую градуировочную характеристику.

9.9 Результаты контроля стабильности градуировочной характеристики по форме, приведенной в приложении Г, заносят в журнал.

9.10 Способы построения градуировочной характеристики приведены в приложении Д.

10 Внутрилабораторный контроль сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации

10.1 Общие положения

На стадиях сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации возможно появление ошибок. Причины их возникновения многообразны, однако можно выделить три основные группы:

- ошибки при расчете конечных результатов химических анализов;
- ошибки при записи на бумажные носители;
- ошибки при записи на магнитные носители и в базу данных.

10.2 Контроль расчетов результатов анализов

10.2.1 При расчете конечных результатов химических анализов может возникать множество ошибок чаще всего за счет:

- использования в одном вычислении различных единиц объема или концентрации;

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

Поэтому необходим визуальный и логический контроль получаемых результатов.

10.2.2 Визуальный контроль заключается в проверке правильности и процедуры выполнения анализов; правильности записи расчетных формул и сокращений, используемых при этом; арифметических расчетов и т.п.

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

10.2.3 Логический контроль можно проводить как вручную, так и с помощью специальной программы автоматического контроля гидрохимической информации по двум алгоритмам: косвенному гидрохимическому и косвенному статистическому (согласно 10.4.2 и 10.4.3).

10.3 Контроль записи гидрохимической информации на бумажные и магнитные носители

10.3.1 При записи результатов анализов на бумажные носители (журналы внутреннего контроля, журналы гидрохимической загрязненности (ГХЗ), отчетные таблицы или другие формы, пригодные для ввода в ЭВМ) могут возникать ошибки, связанные с ручными операциями. Чаще всего ошибки появляются при преобразовании (изменении размерности) значений данных и при кодировании наименований показателей, поэтому необходим визуальный контроль записи информации на бумажные носители.

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

- достаточно наглядно отражать содержание информации, исключать громоздкость и запутанность в документах;
- обладать некоторой долей информативной избыточности, облегчающей визуальную проверку;
- совпадать с выходными (экранными) формами документов автоматизированной информационной системы «Качество поверхностных вод» - АИС КПВ (необходимое условие для журналов ГХЗ).

10.3.3 На этапе ввода гидрохимической информации в ЭВМ или на магнитный носитель появление ошибок может быть связано с работой оператора, нечетким выполнением требований по подготовке гидрохимических данных на машинных носителях.

10.3.4 Контроль ошибок при вводе гидрохимической информации в ЭВМ или на магнитные носители осуществляется различно, в зависимости от использования средств ЭВМ. При вводе данных в ЭВМ контроль осуществляется одновременно с вводом, при этом данные сразу преобразуются в структуру хранения, соответствующую требованиям информационной системы.

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

- синтаксические;
- семантические, нарушающие непротиворечивость гидрохимических данных известным свойствам и процессам в водных объектах.

10.3.4.1 Синтаксический контроль должен обеспечить безошибочность отображения образцов журналов ГХЗ в ЭВМ в соответствии с требованиями инструкций по подготовке гидрохимических данных на машинных носителях. Синтаксический контроль осуществляется на ЭВМ соответствующими программными средствами и обеспечивает абсолютное исключение синтаксических ошибок.

10.3.4.2 Контроль семантических (содержательных) ошибок осуществляется в три этапа:

- машинными (программными) средствами:
- визуальный контроль специалистами-гидрохимиками;
- при решении прикладных расчетных задач на основе гидрохимической информации.

Семантический контроль машинными (программными) средствами на ЭВМ осуществляется при первичном вводе гидрохимической информации в локальную базу данных.

Содержание Каталога поисковых характеристик (КПХ) контролируется в основном визуально, машинными средствами проверяется только наличие и соответствие координатных номеров и номера УГМС в КПХ и в данных.

10.3.5 Контроль в соответствии с 10.2.1-10.3.2 проводят в лабораториях, в соответствии с 10.3.3-10.3.4 – на ВЦ УГМС.

10.4 Критерии и виды контроля при выдаче гидрохимической информации

10.4.1 Программы автоматического контроля гидрохимической информации включают ряд независимых проверок, выполняемых последовательно и при определенных условиях. Критерии контроля объединены в группы.

Каждую группу критериев реализует отдельный алгоритм. Таких алгоритмов три (в соответствии с тремя используемыми в них методами):

- косвенный гидрохимический;
- косвенный статистический;
- непосредственный статистический.

10.4.2 Каждый из критериев контроля, входящий в алгоритм косвенного гидрохимического контроля, проверяет информацию об одной пробе. В основе контроля используются проверки логических соотношений (условий) между отдельными ингредиентами одной пробы: например, общее значение не больше суммы составляющих ингредиентов.

10.4.3 В основу косвенного статистического контроля положена проверка главных ионов по невязке суммы ионов, определяемых в результате анализа одной пробы воды. При этом необходимо учесть, что при значениях минерализации воды более 20 ммоль/дм^3 количества вещества эквивалентов контроль по невязке суммы ионов может быть необъективным. Объясняется это тем, что при указанных значениях минерализации зависимость допустимого значения невязки от суммы ионов неустойчива.

10.4.4 Непосредственный статистический контроль состоит из проверки представляемых результатов анализов:

- по предельным значениям;
- с помощью статистических критериев.

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

10.4.6 Для проверки представляемых результатов анализа с помощью статистических критериев по информации за достаточно продолжительный период времени определяются доверительные интервалы для каждого показателя. Выход вводимых значений концентраций за доверительные интервалы означает их сомнительность.

Однако из-за значительных сезонных изменений концентраций показателей доверительные интервалы получаются чрезмерно широкими, что приводит к пропуску большого числа сомнительных значений. Поэтому желательно применять методы контроля, которые обеспечивают определение доверительных интервалов, варьируемых во времени – подстраиваемых под изменяющиеся характеристики процессов в поверхностных водах.

Приложение А
(рекомендуемое)

Форма регистрации результатов анализа холостых полевых проб

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

*Указывают, какая холостая проба была проанализирована (общая холостая проба или пробы устанавливающие загрязнение пробоотборников, загрязнение при транспортировании и хранении);

**Указывают причины неудовлетворительного качества и меры, принятые для их устранения

Приложение Б
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа

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

Дата	Исполнитель	Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результаты параллельных определений			Результат контрольной процедуры	Предел повторяемости r_n	Заключение по результатам контроля повторяемости	Результаты контрольных измерений $\bar{X}$	Примечание
					X_1	...	Xn					

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

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Аттестованное значение ОК С	Результат анализа $\bar{X}$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля К	Заключение

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

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы $\bar{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат анализа разбавленной пробы $\bar{X}'$	Величина добавки $C_д$	Результат анализа разбавленной пробы с добавкой $\bar{X}''$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля К	Заключение

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

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы $\bar{X}$	Величина добавки $C_д$	Результат анализа пробы с добавкой $\bar{X}'''$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля К	Заключение

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

Идентификационный № пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат анализа рабочей пробы $\bar{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат анализа разбавленной пробы $\bar{X}'$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля К	Заключение

Приложение В
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа

Таблица В.1 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК

НД на методику анализа	Шифр ОК	Определяемый компонент	Аттестованное значение ОК C	Результат контрольных измерений $\bar{X}_1$	Среднее значение $\bar{\bar{X}}$	СКО Sx	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{вп}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$	Норматив контроля правильности $K_п$	Выводы по результатам контроля

Таблица В.2 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы

НД на методику анализа	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб				Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений проб с внесенными добавками определяемого компонента					Данные для контроля правильности		Выводы по результатам контроля
		Результаты контрольных измерений	Среднее значение $\bar{\bar{X}}$	СКО S_{xR}	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{вп}$	Величина добавки $C_д$	Результаты контрольных измерений $\bar{X}'''$	Среднее значение $\bar{\bar{X}}'''$	СКО $S^д_{xR}$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K^д_{вп}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$	Норматив контроля правильности $K_п$	

Таблица В.3 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб

НД на методику анализа	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Данные для контроля правильности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб и проб с внесенной добавкой определяемого компонента					Выводы по результатам контроля
		Результаты контрольных измерений		Результаты контрольных процедур $R_{л,l}$	СКО S_{xR}	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{вп}$	Величина добавки $C_д$	Результаты контрольных измерений проб с добавкой $\bar{X}'''$	Результаты контрольных процедур $K_{к,l}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$	Норматив контроля правильности $K_п$	
		основного $\bar{X}_{1,l}$	повторного $\bar{X}_{2,l}$									

Приложение Г
(рекомендуемое)

Форма записи результатов контроля стабильности градуировочной характеристики

Дата проведения контроля	Аттестованное значение компонента в образце для градуировки C	Результат анализа образца для контроля X	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля (показатель воспроизводимости) $\pm\sigma_R$	Заключение о стабильности градуировочной характеристики	Примечание*
* При нестабильности градуировочной характеристики указывают ее причины и принятые меры с указанием изменена или не изменена градуировочная характеристика						

Приложение Д
(рекомендуемое)

Способы установления градуировочной характеристики

Д.1 Для установления градуировочной характеристики следует готовить не менее 6 образцов для градуировки, в качестве которых служат СО или АС.

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

- градуировочный график должен охватывать весь рабочий диапазон методики анализа;
- для фотометрических методов концентрация определяемого компонента в двух соседних градуировочных растворах должна отличаться не более чем на 30% (при условии подчинимости закону Бугера-Ламберта-Бера) или на 10% (в случае неподчинимости);
- в случае линейной или одноперменной зависимости анализ менее 6 градуировочных образцов дает неустойчивую характеристику, 7-9 образцов – градуировку хорошего качества, 13-14 образцов – градуировку очень хорошего качества.

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

Д.2 Для установления градуировочной характеристики можно рекомендовать два способа: графический и расчетный.

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

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

Д.2.1 При графическом способе градуировочный график строят в системе координат, откладывая по оси абсцисс расчетную концентрацию анализируемого компонента в образце для градуировки С (либо ее логарифм), а по оси ординат – соответствующее значение выходного сигнала (либо его логарифм). Для фотометрических методов в качестве выходного сигнала служит оптическая плотность анализируемого компонента А.

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

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

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

Д.2.2 При недостаточном освоении методики анализа часть точек отстоит от прямой на значительном расстоянии.

Если разброс точек вокруг прямой слишком большой, то следует переделать всю серию определений. При 1-2 резко выпадающих точках их можно отбросить,

заменив образцы для градуировки: один - для «выброшенной» концентрации, а два – для ближайших к ней.

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

Д.2.3 При расчетном способе выбирают предполагаемую модель зависимости измеряемой величины (например, оптической плотности А) от концентрации определяемого компонента. Чаще всего это прямолинейная зависимость типа $y = a + bx$. Чтобы найти значения параметров a и b, анализируют серию образцов для градуировки, концентрация (С) которых охватывает весь диапазон методики. Каждый из n стандартных растворов обрабатывают в соответствии с методикой, измеряют аналитический сигнал и записывают среднее значение y. Таким образом, имеют n значений концентраций x ($x_1,...,x_n$) и n значений оптической плотности y ($y_1,...,y_n$). Далее рассчитывают параметры a и b по формулам (Д.1 и Д.2)

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

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

и дисперсии S_y, S_a, S_b по формулам

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - Y_i)^2}{n-2}, \qquad (Д.3)$$

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

$$S_a^2 = S_y^2 \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2} \qquad (Д.4)$$

Далее проверяют значимость коэффициента a следующим образом. Рассчитанное значение $t_a = \frac{|a|}{S_a}$ сравнивают с табличным значением $t_{табл}(f)$, при f = n-2 (таблица 5). Если $t_a > t_{табл}(f)$, то считают, что методика имеет систематическую ошибку а. Если же $t_a \leq t_{табл}(f)$ то методика не включает систематическую ошибку и a в уравнении $y = a + bx$ можно исключить и заново рассчитать параметр b по формуле

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}. \qquad (Д.5)$$

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

Лист регистрации изменений

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

Руководящий документ РД 52.24.509 – 2005

Внутренний контроль качества
гидрохимической информации

Подписано в печать 14.12.06. Формат 60x90 1/16.
Бумага Баллет классика. Печать лазерная. Печ.л. 2,7. Тираж 250 экз.
Заказ №0604/МА2-15

Метеоагентство Росгидромета
123242, Москва, Нововаганьковский переулок, дом 7/12

gost.e-ecolog.ru