ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УДК 519.248:54.062

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Система контроля качества результатов анализа проб объектов окружающей среды

МР 18. 1. 04 - 2005

Санкт - Петербург

2005

gost.e-ecolog.ru

1 Документ подготовлен
Отделом метрологии и лабораторией биологических методов анализа Центра исследования и контроля воды (ЦИКВ)
195009, Санкт-Петербург, ул Комсомола, 9, литер К тел /факс (812) 5427238
Ответственный исполнитель заместитель директора ЦИКВ,
к х н , эксперт по аккредитации Виноградов С А

ЦИКВ благодарит за участие в обсуждении документа экспертов по аккредитации
Карташову А В , к б н , Аналитический центр "Роса", Москва,
Нежиховского Г Р , к т н , ВНИИМ им Менделеева, Санкт-Петербург

2 Четвертое, переработанное издание

Настоящее издание переработано в связи с введением в действие комплекса государственных стандартов ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (части 1 – 6), государственных стандартов ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000, ГОСТ Р 51446-99 (ИСО 7218), с учетом опыта применения МР 18 1 04 –99

3 Документ соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000, а также содержит дополнительные рекомендации по проведению внутрилабораторного контроля качества результатов анализа

Содержание

1 Общие положения	3
2 Система обеспечения качества аналитических работ в лаборатории	3
2 1 Предупреждающие действия	4
2 2 Контроль стабильности градуировочных характеристик	6
2 3 Контроль качества результатов аналитических работ	8
2 3 1 Проверка приемлемости результатов анализа	8
2 3 2 Контроль стабильности результатов анализа	9
2 3 3 Межлабораторные сравнительные испытания	14
3 Корректирующие мероприятия	15
4 Оформление результатов	15
Приложение А Библиография	18
Приложение Б Предупреждающие и контрольные процедуры для обеспечения достоверности микробиологического анализа	18
Приложение В Термины, их определения и сокращения	24
Приложение Г Примерная схема процедур выполнения АР, контроля этапов этих процедур и устранение обнаруженных несоответствий	28
Приложение Д Примерная схема предупреждающих действии и корректирующих мероприятий	29
Приложение Е Примеры контрольных карт	30

® Воспроизведение без разрешения ЦИКВ запрещено

1 Общие положения

1 1 Внедрение в практику деятельности аналитической (измерительной, испытательной) лаборатории системы обеспечения качества аналитических работ является обязательным условием подтверждения компетентности лаборатории и достоверности получаемой ею аналитической информации

1 2 Настоящие Рекомендации предназначены для оказания методической помощи аналитическим (измерительным, испытательным) лабораториям в организации и проведении работ по обеспечению качества результатов определения состава и свойств объектов окружающей среды, в первую очередь разных типов вод, осадков, почв

Документ развивает основные положения ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 и ГОСТ Р ИСО 5725-6, а также содержит дополнительные рекомендации

1 3 Документ содержит основные понятия, принципы и механизмы обеспечения качества физико-химических измерений, органолептического и биологического анализа Их совокупность образует систему обеспечения качества аналитических работ в лаборатории

Описываемая система включает организацию и проведение предупреждающих действий, оценку приемлемости и контроль стабильности результатов анализа, участие в межлабораторных сравнительных испытаниях, организацию и проведение корректирующих мероприятий Указанные работы должны являться для лаборатории обязательными плановыми работами

1 4 Ответственность за качество аналитических работ (АР) и организацию работ по созданию, поддержанию и развитию системы качества аналитических работ несет руководитель лаборатории В лаборатории должен быть ответственный за проведение контроля качества результатов аналитических работ, имеющий опыт работы и специальную подготовку Руководители лаборатории должны знать требования ГОСТ Р ИСО 5725-6 и ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025

1 5 Перечень основных нормативных документов, использованных при составлении настоящего документа приведен в приложении А

1 6 Используемые в документе термины, их определения и сокращения представлены в справочном приложении В

2 Система обеспечения качества аналитических работ в лаборатории

Основные требования к системе качества испытательных (аналитических, измерительных) лабораторий изложены в ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 Система качества лабораторий должна обеспечивать качество аналитических работ и достоверность результатов этих работ Система качества описывается в Руководстве по качеству лаборатории, которое должно раскрывать, как лаборатория выполняет требования, предъявляемые к персоналу, помещениям, условиям окружающей среды, субподрядчикам, средствам измерений и оборудованию, отбору проб, методам и методикам, отчетной информации и обеспечивает работу с заказчиком, планирование работ, приобретение запасов и услуг, управление документацией, прослеживаемость измерений, оценку пригодности методик, выполнение аналитических процедур, управление регистрацией данных, внутренние проверки, анализ со стороны руководства

В настоящем документе рассмотрены основные элементы системы качества лаборатории, которые должны присутствовать в любой, даже небольшой лаборатории, в том числе являющейся структурным подразделением предприятия и которые объединены в систему обеспечения качества аналитических работ (СОКАР) В эту Систему включены три взаимосвязанные процедуры – предупреждающие действия, внутренний контроль качества результатов анализа и корректирующие мероприятия

Цель предупреждающих действий - создание и контроль условий проведения аналитических работ, в т ч оценка готовности оператора, средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов, материалов к проведению текущих АР и предотвращение выдачи недостоверных результатов Соблюдение и контроль условий проведения АР является основой обеспечения достоверности получаемого результата.

Цель внутреннего контроля качества результатов - оценка приемлемости результатов текущих АР и контроль стабильности этих результатов, как во времени, так и при смене условий АР (оператора, приборов), оценка достоверности совокупности результатов анализа, выполненных в течение контролируемого периода

Цель корректирующих мероприятий – анализ, оценка и устранение выявленных несоответствий, нахождение и устранение причин этих несоответствий для недопущения их в дальнейшем

Руководитель лаборатории, в зависимости от специфики деятельности лаборатории, применяемых методик, объемов АР, с учетом отраслевых (ведомственных) требований и квалификации операторов должен выбрать формы и методы проведения СОКАР и определить, в том числе, процедуры внутреннего контроля качества (ВКК) результатов анализа для каждой применяемой методики

Необходимо регистрировать все данные по процедурам СОКАР В лаборатории должна быть внедрена и действовать система регистрации данных при проведении АР В лабораториях, в которых внедрены компьютерные технологии сбора и обработки аналитической информации, рекомендуется производить сбор, обработку, хранение и передачу этой информации, в том числе по ВКК, в электронном виде на магнитных носителях При этом должна быть обеспечена система защиты и хранения информации и ее вывода (представления) на бумажные носители

Так как в применяемых лабораторией методиках могут регламентироваться различные процедуры проведения ВКК результатов анализа, то для обеспечения единообразия работ по ВКК рекомендуется применять единые процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6

2.1 Предупреждающие действия

2 1 1 Руководители и сотрудники лаборатории для предотвращения выдачи недостоверных результатов осуществляют предупреждающие действия, в том числе

а) применяют методики в соответствии с областью их назначения,

б) используют регламентированные в методиках средства измерений, в т ч для отбора проб, испытательное и вспомогательное оборудование,

в) соблюдают регламентированные в методиках условия проведения процедур При необходимости контролируют условия или изменения условий окружающей среды Такой контроль проводят в первую очередь при отборе проб или применении приборов чьи технические и метрологические характеристики могут меняться в зависимо-

сти от внешних факторов (температуры, влажности, давления) Соблюдают требования документов по охране труда, в том числе соблюдают условия при работе с приточно-вытяжной вентиляцией, по освещенности, электробезопасности, биологической, радиационной и химической безопасности,

г) ведут регистрацию всех данных, необходимых для четкой и однозначной интерпретации получаемых результатов,

д) проводят необходимые проверки перед началом работ, в том числе контролируют работоспособность средств измерений и оборудования, сроки годности используемых реактивов и материалов, сроки годности приготовленных растворов реактивов в соответствии с требованиями документов на методики,

е) контролируют сроки поверки средств измерений (СИ), аттестации испытательного оборудования, использования стандартных образцов (СО),

ж) руководители соблюдают требования к квалификации персонала, контролируют и повышают их квалификацию,

з) проводят контроль условий работы и режимов стерилизации при проведении микробиологического анализа, в том числе контроль режимов работы холодильников, автоклавов, термостатов, сухожаровых шкафов,

и) выполняют работы по отбору проб в соответствии с требованиями нормативных документов (НД), в т ч государственных стандартов, аттестованных методик выполнения измерений, методик органолептического и биологического анализа,

к) используют только актуализированные НД в области проведения аналитических работ, при необходимости разрабатывают внутренние документы по обеспечению деятельности лаборатории и дополнительной регламентации правил и условий ее деятельности,

л) в соответствии с пунктом 5 4 5 ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 проводят оценку пригодности разработанных лабораторией нестандартизованных методик или стандартизованных методик, используемых за пределами целевой области распространения с оформлением результатов оценки в виде отчета и распоряжения руководителя предприятия (лаборатории) о внедрении методики в лаборатории или расширении сферы ее применения При оценке пригодности методик и внедрения их в практическую деятельность лабораторий рекомендуется, где это возможно, использовать метод добавок стандартных образцов в реальные пробы исследуемых объектов, например, как это описано в 2 3 2 16

м) для методик с применением средств измерений, для которых предусмотрено установление градуировочных зависимостей, предупреждающие действия включают градуировку СИ и контроль стабильности градуировочных характеристик (см 2 ?),

2 1 2 Сотрудники лаборатории должны сообщать руководителю обо всех выявленных ими несоответствиях и вносить предложения по совершенствованию и улучшению деятельности лаборатории

2 1 3 Руководитель лаборатории обязан контролировать, в необходимых случаях планировать (например, актуализацию документов, поверку и градуировку СИ, повышение квалификации персонала) предупреждающие действия в своей лаборатории

2 1 4 Качество АР по показателям органолептического и микробиологического загрязнения вод достигается, в первую очередь, соблюдением требований НД к условиям (помещениям, чистоте, реактивам, материалам и т п) и процедурам проведения исследований, квалификации персонала Например, оператор, определяющий запах и прив-

кус воды, в день перед проведением анализа не должен курить, применять парфюмерию, иметь насморк. В приложении Б описан ряд предупреждающих и контрольных процедур, направленных на предотвращение выдачи недостоверных результатов микробиологических анализов.

2.1.5 В случае выявленных несоответствий руководитель лаборатории обязан принять исчерпывающие меры, вплоть до приостановки выполнения АР. Примерная схема предупреждающих действий приведена в Приложении Д

2.2. Контроль стабильности градуировочных характеристик

2 2 1 Контроль стабильности градуировочных характеристик (ГХ) проводят для каждой установленной градуировочной зависимости по применяемой методике

Средствами контроля (СК) являются стандартные образцы, градуировочные растворы (ГР), приготовленные, как правило, на основе СО, аттестованных смесей (АС), чистых химических веществ с известным (сертифицированным) содержанием основного вещества

Периодичность контроля устанавливается в применяемой методике или на основании опыта работы лаборатории с используемым ею средством измерений.

2 2.2 Контроль стабильности ГХ, как правило, является вспомогательным видом контроля и вводится с целью сокращения трудоемкости процедур по контролю стабильности результатов анализа (см. 2 3.2)

В ряде случаев, например при анализе газовых сред, вследствие невозможности приготовления адекватного средства контроля и разделения отобранной пробы, контроль стабильности ГХ может являться основным видом контроля

Контроль стабильности ГХ необходимо осуществлять, когда при выполнении измерений применяют СИ, установленные характеристики которого могут изменяться в течение короткого интервала времени В этом случае стабильность ГХ контролируют перед каждой (очередной) серией измерений не позднее установленного интервала времени Например, при использовании атомно-абсорбционных или атомно-эмиссионных спектрометров контроль стабильности проводят, как правило, через 10 - 30 проб.

2.2 3 Если лаборатория выполняет определения содержания конкретного показателя периодически (например, один раз в неделю), то рекомендуется стабильность ГХ контролировать перед каждой серией измерений содержания этого показателя Контроль стабильности ГХ проводят также при смене реактивов, оборудования, персонала или изменении условий проведения АР, например, при изменении условий окружающей среды, если известно, что при этом метрологические характеристики применяемого СИ могут меняться

Стабильность ГХ контролируют

А) с использованием одного средства контроля, если известно, что градуировочная зависимость линейна в достаточно широком диапазоне измеряемых концентраций. При этом контроль проводят либо в диапазоне наиболее часто встречающихся значений содержаний определяемого показателя в рабочих пробах, либо в середине градуировочного диапазона, если значения содержаний определяемого показателя в рабочих пробах приблизительно равно удаленно находятся от середины диапазона градуировки;

Б) с использованием двух средств контроля, позволяющих контролировать точки градуировки вблизи ее начала и окончания, если известно, что начальные и конечные точки градуировки «чувствительны» (неустойчивы) к изменениям различных факторов или если о стабильности градуировки имеется мало информации.

Если в диапазоне наиболее часто встречающихся значений содержаний определяемого показателя в рабочих пробах в применяемой методике установлены разные значения характеристик погрешности или нормативов контроля стабильности ГХ, то контроль стабильности ГХ проводят для различных диапазонов установленной ГХ.

Пример. Установлена градуировочная зависимость оптической плотности от массовой концентрации ионов железа (Ш) в растворе в диапазоне от 0,1 до 5 мг/дм^3. Градуировка линейна. Приписанные характеристики погрешности по методике: в диапазоне от 0,1 до 1 мг/дм^3, δ = 30 %, в диапазоне свыше 1 до 5 мг/дм^3, δ = 15 %. Рабочий диапазон содержания ионов железа (Ш) в пробах вод от 0,5 до 5 мг/дм^3. Контроль стабильности ГХ проводят с использованием двух средств контроля, содержащих, например, ионы железа (Ш) массовой концентрации 0,7 и 3 мг/дм^3.

2.2.4 Если в лаборатории применяют методику определения содержания сразу нескольких (> 3) показателей состава в одной пробе с использованием одного средства измерения (например, хроматографа, хромато-масс-спектрометра или спектрометра с индуктивно связанной плазмой), то допускается проводить контроль по выбранному показателю при условии, что установлена корреляция между изменением хода зависимости результата измерений этого показателя и других, измеряемых по данной методике и при условии, что эти измерения проводятся постоянно, т.е. являются рутинными анализами.

2.2.5 Контроль стабильности ГХ проводят перед серией измерений поступивших в лабораторию проб, используя СК По результатам измерений рассчитывают отклонение измеренного содержания показателя ($y_{гх}$) от известного его значения в средстве контроля ($\mu_{гх}$) и сравнивают с нормативом контроля *NC*

$$|y - \mu_{гх}| \le NC,$$

где $y_{гх}$ - результат измерений;

$\mu_{гх}$ – действительное значение содержания определяемого показателя в СК;

NC – норматив контроля стабильности ГХ, значения которого:

а) приведены в методике,

б) при отсутствии норматива в методике его принимают равным $NC = (0,7 - 0,3)\,\delta$, где δ - приписанная в аттестованной методике характеристика погрешности - границы интервала, в котором относительная погрешность находится с заданной доверительной вероятностью или $NC = (0,7 - 0,3)\,U$, где U - расширенная неопределенность

Примечание. Коэффициент принимают равным 0,7, когда градуировку СИ практически полностью проводят по процедуре анализа, описанной в методике;

в) по мере набора статистических данных по контролю стабильности ГХ рассчитывают $NC = s_{Iгх}$, где $s_{Iгх}$ – оценка стандартного отклонения промежуточной прецизионности для результата измерений средства контроля $\mu_{гх}$ при контроле стабильности ГХ. Лаборатория должна провести оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности по разделу 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 (см. также 2.3 2.11).

2.2 6 Если у используемого в качестве средства контроля стандартного образца погрешность аттестованного значения содержания показателя сравнима по значению со

значением NC = (0,7 – 0,3) δ (например, стандартные образцы почв или газовых смесей), то при контроле стабильности ГХ необходимо

а) либо учитывать погрешность аттестованного значения стандартного образца,

б) либо осуществлять контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности результатов анализа именно этого стандартного образца (см 2 3 2 10)

2 2 7 Результаты контроля стабильности ГХ оформляют в виде контрольных карт, описанных в ГОСТ Р ИСО 5725-6 (см также 2 3 2 и приложение Е)).

2.3 Контроль качества результатов аналитических работ

2.3.1 Проверка приемлемости результатов анализа

Приемлемость результатов анализа проверяют по показателю повторяемости (сходимости), если результаты анализа получают в виде двух и более единичных результатов наблюдений и (или) воспроизводимости, если результаты анализа получают в двух и более лабораториях Сравнение результатов анализа, полученных в двух и более лабораториях, проводят по 5 3 ГОСТ Р ИСО 5725-6

Приемлемость результатов единичных измерений (контроль сходимости) осуществляют для тех методик, в которых регламентирована такая процедура При этом при контроле показателей состава и свойств проб объектов окружающей среды, допускается не проводить проверку приемлемости тогда, когда содержание определяемого показателя в пробе менее половины значения норматива качества ($y < 0,5$ ПДК)

Если в методике не регламентирована или не требуется проверка приемлемости результатов анализа, то для данной методики рекомендуется проводить контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности результатов анализа по 2 3 2 10 или 2 3 2 13

При проверке приемлемости результатов измерений рабочую пробу (образец), при необходимости, гомогенизируют и делят на две части Обе части подвергают анализу практически одновременно (параллельный анализ)

Примечание При анализе газовых сред разделить пробу, отобранную на фильтры и сорбенты, невозможно Если проводят отбор трех – пяти разовых проб, то, как правило, после их анализа проводят проверку приемлемости результатов по критерию выбросов

Решение об удовлетворительной повторяемости результатов единичных измерений c_1 и c_2, и, следовательно, об их приемлемости для расчета конечного результата анализа y

$$y = 0\,5\,(c_1 + c_2) \qquad (1)$$

принимает оператор при условии

$$|c_1 - c_2| \leq r \qquad (2)$$

где r - предел повторяемости, $r = 2{,}8\sigma_r$ где σ_r - стандартное отклонение повторяемости

В противном случае оператор повторно проводит аналитические процедуры с пробой и получает новые результаты единичных измерений Если и вторая пара единичных результатов не удовлетворяет условию (2), то за результат измерений принимают среднее арифметическое всех четырех полученных значений $(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)/4$

Примечание. Если в методике регламентировано проведение трех и более единичных измерений, то определение приемлемости проводят для минимального и максимального результатов $|c_{max} - c_{min}|$, а y рассчитывают как среднее из всех результатов.

Примечание. Критерий приемлемости результатов определения органолептических и биологических характеристик качества объекта исследования установлен в соответствующих методиках или нормативных документах (см. приложения А и Б).

2.3.2 Контроль стабильности результатов анализа

2.3 2.1 Контроль стабильности результатов анализа проводят для каждой применяемой в лаборатории методики, за исключением методик, для которых контроль стабильности возможно проводить только по процедуре контроля стабильности ГХ (см. 2.2), например методики анализа газовых сред.

Средствами контроля (СК) являются СО, АС, ГР, чистые химические вещества с известным (сертифицированным) содержанием основного вещества или тест-образцы для контроля стабильности процедур биологического анализа.

Стабильность контролируют в диапазоне наиболее часто встречающихся значений содержаний определяемого показателя. Если эти значения попадают в диапазон концентраций, для которых в применяемой методике установлены разные значения нормативов (погрешности, неопределенности), то контроль проводят для различных диапазонов, для которых установлены различные значения нормативов с несколькими СК.

Примечание. Если применяемое СК не стабильно длительный период времени, то при его приготовлении необходимо, чтобы содержание в нем контролируемого показателя было всегда одинаковым в пределах неопределенности (погрешности) приготовления При этом неопределенность (погрешность) приготовления СК должна быть не более чем в три раза меньше значения неопределенности (погрешности) определения этого контролируемого показателя по применяемой методике.

Примечание. Здесь и далее под словом «погрешность» понимается приписанная в методике характеристика погрешности - границы интервала, в котором погрешность находится с заданной доверительной вероятностью, как правило $P = 0,95$, а под словом «неопределенность» понимается расширенная неопределенность.

2.3.2.2 Минимальное количество в месяц средств контроля (n_K) оценивают в зависимости от общего количества результатов аналитических работ (АР) в месяц (n) по применяемой методике:

n – количество результатов АР в месяц	2 - 100	100 - 500	> 500
n_K – количество средств контроля в месяц	2 - 5	$(n / 100) + 4$	10

При этом, если в НД на методику предусматриваются различные аналитические процедуры с пробами в зависимости от решаемых аналитических задач, например проведение или нет фильтрования, концентрирования, минерализации, экстракции пробы, то данный документ на методику надо рассматривать как документ. фактически содержащий несколько аналитических методик. Если лаборатория при решении аналитических задач реализует несколько различных (описанных в методике) процедур, то и контроль стабильности должен вестись так, как будто лаборатория использует несколько различных документов на методики

Примечание Если в методике предусматривается возможность или необходимость разбавления проб, чтобы уложиться в регламентированный диапазон измерений (определений), то данная процедура не должна рассматриваться как самостоятельная аналитическая процедура

2 3 2 3 За максимальное количество средств контроля n_K, как правило, принимают такое их количество, которое необходимо для проведения контроля стабильности перед каждой серией измерений (испытаний) партии проб (образцов)

Как правило, контроль стабильности результатов анализа проводят не чаще одного раза в день перед исследованием однотипных проб (образцов), для которых реализуют одинаковые аналитические процедуры

2 3 2 4 Если проводят контроль стабильности ГХ по 2 2, то число СК может быть сокращено, но не более чем до значения, указанного в 2 3 2 2, за исключением методик, для которых контроль стабильности можно проводить только по процедуре контроля стабильности ГХ

В тот период времени, когда лаборатория проводит контроль стабильности результатов анализа по 2 3 2, контроль стабильности ГХ по 2 2 можно не проводить

2 3 2 5 Если лаборатория выполняет определения содержания конкретного показателя периодически, то стабильность контролируют перед каждой серией измерений содержания этого показателя Внеплановый контроль стабильности проводят также при смене реактивов, оборудования, персонала или изменении условий проведения АР

2 3 2 6 Если в лаборатории применяют методику определения содержания сразу нескольких (> 3) показателей качества или загрязнения (элементов, соединений) в одной пробе с использованием одного средства измерения (например, хроматографа, хромато-масс-спектрометра или спектрометра с индуктивно связанной плазмой), то допускается проводить контроль по выбранному показателю при условии установленной корреляции между изменением хода зависимости результата измерения этого показателя и других, измеряемых по данной методике

2 3 2 7 При внедрении новых методик, смене оператора, выявленных недостатках количество средств контроля n_K в первый период работы должно быть максимальным

2 3 2 8 Лаборатория выбирает процедуры контроля по ГОСТ Р ИСО 5725-6 В настоящем документе рекомендуются методы контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности или повторяемости и контроля стабильности показателей правильности рутинного анализа

Оформление результатов контроля стабильности (подконтрольности аналитических процедур) осуществляют с применением контрольных карт (см примеры в ГОСТ Р ИСО 5725 6 и приложении Е)

Контрольные карты являются графической формой представления и сравнения результатов измерений средств контроля, проверки статистической подконтрольности аналитического процесса

Рекомендуемые контрольные карты диаграммы отклонений измеренных содержаний показателя от его действительного содержания при контроле стабильности показателей правильности и диаграммы расхождений за контролируемый период измерений содержания показателя при контроле стабильности стандартного отклонения повторяемости или промежуточной прецизионности

На диаграмму отклонений наносят две верхние и две нижние горизонтальные линии верхние и нижние границы предупреждения и действия

На диаграмму расхождений наносят две линии – внешние границы предупреждения и действия Нижняя граница диаграммы совпадает с нулевой линией

Применение для построения контрольных карт относительных значений расхождений (см 2 3 2 13) позволяет использовать одну и ту же контрольную карту для всего предусмотренного методикой диапазона анализа с одинаковым значением нормативов контроля (пределов, погрешностей, неопределенностей)

2 3 2 9 Контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности или повторяемости проводят для каждого анализируемого в лаборатории показателя состава и свойств объекта АР по каждой применяемой методике

Контроль стабильности стандартного отклонения правильности проводят только для тех анализируемых показателей, для которых имеются или могут быть разработаны достаточно стабильные во времени средства контроля (СК) в виде стандартных образцов (СО), например, МСО, ГСО, ОСО, СОП или аттестованных смесей (АС), в том числе в виде градуировочных растворов

Аналитические процедуры, выполняемые для контроля стабильности результатов, проводят исходя из установленной периодичности перед проведением измерений (испытаний, анализов) рабочих проб (образцов), анализируя в соответствии с применяемой методикой средство контроля (СК)

Примечание Если лаборатория начала применять СК с другим (новым) значением содержания контролируемого показателя, то считается, что для данной методики (процедуры) устанавливается и новый период контроля стабильности

2 3 2 10 **Стабильность стандартного отклонения промежуточной прецизионности или повторяемости** оценивают сравнением расхождений (w), полученных за определенный период результатов анализа c_1 и c_2 контролируемого показателя в СК с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$w \le UCL, \quad w = |c_1 - c_2|,$$

где c_1 и c_2 – результаты анализов контролируемого показателя в СК, полученные *разными операторами и (или) в разное время (условия промежуточной прецизионности)* для контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности **или**

c_1 и c_2 – результаты анализов (единичных измерений) контролируемого показателя в СК, полученные одним оператором и практически в одно время для контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости,

UCL - предел действия, $UCL_д = 3{,}686\ \sigma_r(\sigma_1)$ или

предел предупреждения, $UCL_п = 2{,}834\ \sigma_r(\sigma_1)$,

где $\sigma_r(\sigma_1)$ - стандартное отклонение повторяемости или промежуточной прецизионности для значения μ, μ – действительное значение содержания контролируемого показателя в СК

Примечание Средняя линия для построения карты пределов рассчитывается как $d_2\sigma_r$ При числе наблюдений (единичных результатов анализа) $n = 2$ $d_2 = 1{,}128$

Рекомендуется в лаборатории осуществлять контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности, особенно если в лаборатории осуществляется *сменная работа операторов, т е разные операторы работают с однотипными* пробами (образцами) с применением одной и той же методики, т к данный показатель

позволяет отследить влияние изменений условий (времени, оператора и др.) на результаты анализа.

Примечание. Контроль стабильности стандартного отклонения повторяемости рекомендуется проводить, когда методикой регламентировано получение результата анализа на основе результатов единичных измерений (наблюдений) – параллельный анализ, в том числе по процедуре, изложенной в 2.3.2.13.

2.3.2.11 После 15 – 30 контрольных анализов СК рекомендуется проводить оценку стандартных отклонений повторяемости (s_r) и/или промежуточной прецизионности (s_I) результатов

$$s_r\,(s_I) = (\Sigma\,|c_i - c_{i+1}| / n_K) / d_2,$$

где c_i и c_{i+1} - результаты единичных измерений контролируемого показателя в СК в условиях повторяемости или промежуточной прецизионности; n_K - количество измерений СК, $d_2 = 1{,}128$

и в дальнейшем при расчетах пределов предупреждений и действий по 2.3.2.10 и 2 3 2.12 вместо значений $\sigma_r\,(\sigma_I)$ использовать значения $s_r\,(s_I)$.

Внимание. Так как ВКК - это оценка в конкретной лаборатории подконтрольности аналитических процедур, изложенных в стандартизованных или аттестованных методиках, то оценка стандартных отклонений s имеет важное значение и прежде всего для расчета пределов предупреждения и действия при построении контрольных карт. Именно рассчитанные на основании оценок стандартных отклонений s пределы и должны являться для конкретной лаборатории мерой подконтрольности аналитических процедур.

Примечание. Так как оценка стандартных отклонений s в конкретной лаборатории, как правило, проводится на основании анализа СК, приготовленных на основе СО или АС, значение s должно быть меньше значения σ, приведенного в методике.

2.3.2.12 **Стабильность показателей правильности** контролируют сравнением оценки истематической погрешности полученных за определенный период результатов измерений контролируемого показателя в СК ($\delta\hat{}$) с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$\delta\hat{} \le CL,\ \ \delta\hat{} = y - \mu,$$

где y - результат определения содержания контролируемого показателя в СК; μ – действительное (известное) значение содержания контролируемого показателя в СК; CL – верхний и нижний пределы действия, $CL_д = \pm\,3\,\sigma_I$ или верхний и нижний пределы предупреждения, $CL_п = \pm\,2\,\sigma_I$; σ_I - стандартное отклонение промежуточной прецизионности результатов определений для значения μ.

При отсутствии в методике нормированного значения стандартного отклонения промежуточной прецизионности лаборатория должна провести оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности по разделу 6 ГОСТ Р ИСО 5725-6 (см. 2 3.2.11).

2 3.2.13 **Если отсутствуют средства контроля** с известным (принятым опорным) значением содержания контролируемого показателя, то в качестве средства контроля могут применяться любые рабочие пробы (образцы), для которых известно, что в них присутствует контролируемый показатель, например пробы природных поверхностных или сточных вод для определения микробиологических показателей общее микробное

число, общие колиформные бактерии и т п , пробы питьевых вод для определения показателя щелочности или свободной углекислоты и т п

В этом случае проводят только контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности или повторяемости Для ее оценки за контролируемый период используют приведенные к среднему результату анализа значения расхождений (w') полученных результатов анализов (единичных измерений) c_1 и c_2, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$w' \le UCL$$

$$w' = |c_1 - c_2| / y$$

$$y = 0{,}5\,(c_1 + c_2),$$

где UCL - пределы действия, $UCL_д = 3{,}686\ \sigma_r\ (\sigma_I)$ или

предупреждения, $UCL_п = 2{,}834\ \sigma_r\ (\sigma_I)$,

где σ_r (σ_I) - стандартное отклонение повторяемости (промежуточной прецизионности) результатов для значения y численно равного 1

Пример За три дня получены результаты параллельного определения 0,9 и 1,1, 8,8 и 10,2, 94 и 122 Задано. $\sigma_{готн} = 10$ % Рассчитано $w_1' = 0{,}2$, $w_2' = 0{,}15$, $w_3' = 0{,}26$ Расчет $UCL_п = 2{,}834 \cdot 0{,}1 = 0{,}28$, где 0,1 – абсолютное значение $\sigma_{готн} = 10$ % для $y = 1$.

Примечание Так как стандартные отклонения промежуточной прецизионности (повторяемости) результатов определений σ_r микробиологических показателей как правило неизвестны, то их оценивают в каждой лаборатории по мере набора статистических данных, см 2 3 2 11 До этого пределы действия (предупреждения) не рассчитывают Отметим, что значения пределов могут существенно зависеть от результата определения микробиологических показателей и степени загрязнения самой воды, т к оба эти параметра влияют на степень гомогенизации пробы воды

Примеры по пунктам 2 3 2 10 – 2 3.2 13 представлены в приложении Е

Примечание Указанный в этом пункте алгоритм контроля и построения контрольных карт с использованием относительных значений расхождений результатов можно использовать для оценки статистической подконтрольности повторяемости результатов единичных измерений (наблюдений) реальных (рабочих) проб, полученных, когда этого требует методика, в условиях повторяемости по 2 3 1

2 3 2 14 При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия (один раз при выполнении анализов единичных проб, например при выполнении их один раз в неделю и реже, и два раза из 30 средств контроля при выполнении регулярных массовых анализов) или регулярное, 3 – 4 раза подряд, одностороннее (в положительную или отрицательную сторону от нулевой линии) превышение предела предупреждения при контроле стабильности показателя правильности, выясняют причины этих отклонений, в том числе повторяют градуировку прибора, проводят смену реактивов, проверяют работу оператора

2 3 2 15 **Дополнительный оперативный контроль** Если лаборатория анализирует пробу сложного состава, например, очень грязной сточной воды, и лаборатория не имеет опыта в устранении мешающего влияния матрицы при помощи применяемой ею методики, то для подтверждения достоверности результатов измерений рекомендуется

делать добавку известного количества контролируемого показателя в рабочую пробу, в которой уже содержится этот контролируемый показатель

В этом случае рабочую пробу гомогенизируют и делят на две части, одну из которых используют для добавления добавки с известным значением контролируемого показателя $\mu_д$ При этом результат считают удовлетворительным, если

$$|y_1 - y_2 - \mu_д| \le 2\sigma_{дr},$$

где y_1 и y_2 – результаты измерений содержания контролируемого показателя в пробе с добавкой и без нее Значение $\sigma_{дr}$ ($\sigma_{дI}$) рассчитывают как корень квадратный из суммы квадратов σ_r (σ_I) для результатов y_1 и y_2 Например,

$$\sigma_{дr} = \sqrt{\sigma_{r\,1}^2 + \sigma_{r\,2}^2}$$

Примечание Содержание добавки $\mu_д$ должно быть от 0,5 y_2 до 2 y_2

Примечание Рекомендуется применять метод добавок при внедрении методики

2 3 2 16 Контроль качества выполнения определения органолептических характеристик вод (показателей привкуса и запаха) проводят путем периодического тестирования операторов на их возможность одинаковой оценки интенсивности и характера вкуса и запаха воды Например, операторам, как правило, не менее десяти человек, выдают три образца, два из которых идентичны или выдают четыре образца, один из которых не имеет запаха и вкуса и т п и сравнивают одинаковость восприятия операторами органолептических характеристик (см ИСО 5495) Если оператор 2 - 3 раза подряд не прошел тестирование, он должен быть отстранен от выполнения этих анализов Такой контроль, как правило проводят в рамках МСИ (см 2 3 3)

2.3.3 Межлабораторные сравнительные испытания

Межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) – это организация, проведение и оценка испытаний (измерений) одинаковых СК двумя или более лабораториями в соответствии с предварительно заданными условиями МСИ проводят

- при разработке методики для оценивания показателя воспроизводимости результатов испытаний (измерений),
- для оценки уровня освоения лабораторией применяемой методики, в т ч по сравнению с другой (референтной) или другими лабораториями,
- для оценки достоверности результатов испытаний (измерений) по применяемой методике по сравнению с методиками, применяемыми в других лабораториях,
- для контроля показателей воспроизводимости результатов испытаний (измерений),
- для контроля качества испытаний (измерений) в рамках программ органа по аккредитации или программ внешнего контроля

Участие лабораторий в МСИ, в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 является обязательной формой подтверждения лабораторией ее компетентности, в том числе при ее аккредитации и инспекционном контроле

При проведении МСИ координатор (*метрологическая служба, служба контроля* качества или центральная лаборатория предприятия (организации), или лаборатория (по договоренности) одного из предприятий, или орган по аккредитации) подготавливает программу проведения МСИ, рассылает в лаборатории зашифрованные контроль-

ные пробы с сопроводительным письмом, в котором изложена программа межлабораторного эксперимента (см ГОСТ Р ИСО 5725-6 и Руководство ИСО 43)

Примечание Если МСИ проводят в рамках контроля показателя воспроизводимости результатов испытаний (измерений), то данные работы включаются в план работы лаборатории и являются обязательными при выдаче окончательного результата

По результатам исследований (испытаний) средств контроля каждая лаборатория, участвующая в МСИ, заполняет Протокол за подписью начальника лаборатории и отсылает его координатору, который проводит сравнительный анализ полученных данных в соответствии с разделом 7 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или Руководства ИСО/МЭК 43

Успешное участие лаборатории в программе МСИ свидетельствует о ее компетентности в проведении данных испытаний (измерений) Однако неудачное участие может носить случайный характер Лаборатории, представившие неудовлетворительные данные, должны исследовать и оценить причины этого, если необходимо, после устранения причин пройти повторную процедуру МСИ или внешнего контроля

3 Корректирующие мероприятия

3 1 При выявлении лабораторией или предприятием, в состав которого входит лаборатория

а) несоответствий условий и процедур выполнения лабораторией аналитических работ установленным требованиям,

б) несоответствий процедур или результатов ВКК установленным правилам и нормативам,

в) отрицательных результатов внутренних проверок (аудита), в том числе внутреннего метрологического надзора и проверок регистрации данных,

г) отрицательных результатов участия в МСИ, внешнего надзора, инспекционного контроля, рекламаций со стороны Заказчика

предприятие (лаборатория) или его подразделения проводят анализ и оценку выявленных несоответствий и осуществляют корректирующие мероприятия

3 2 Примерный перечень и схема проведения корректирующих мероприятий при выявлении несоответствий представлены в приложениях Г и Д

3 3 Если устранение несоответствий требует значительных временных и (или) материальных затрат, лаборатория или предприятие, в состав которого входит лаборатория, составляет план проведения корректирующих мероприятий Надзор за проведением корректирующих мероприятий осуществляет отдел метрологии (служба качества) предприятия и (или) руководитель лаборатории

4 Оформление результатов

При оформлении отчетов по результатам измерений, испытаний (протоколов) следует руководствоваться следующими рекомендациями

4 1 Если экспериментально полученный результат y меньше нижней границы диапазона измерений $C_н$, значение которой указано в применяемой методике, то результат записывают как значение со знаком "меньше" ($< C_н$)

Примечание Если результат y выходит за верхнюю границу диапазона измерений Св, указанную в свидетельстве об аттестации методики, но в тексте методики предусмотрена возможность разбавления пробы, для измерений содержания показателя проб

разбавляют так, чтобы измерения проводили в диапазоне с наименьшей неопределенностью (погрешностью), а $y = Cp \cdot Kp$, где Cp – результат, полученный в разбавленной пробе. Kp - множитель разбавления При этом за неопределенность (погрешность) результата y принимают относительную неопределенность (погрешность) результата Cp (при необходимости с учетом неопределенности (погрешности) разбавления), как правило, наименьшую установленную для данного метода

4 2 Записывают результат аналитических работ с таким количеством значащих цифр, чтобы их разрядность была не более установленной (рассчитанной) разрядности расширенной неопределенности (границы интервала, в котором погрешность находится с установленной доверительной вероятностью - далее по тексту - погрешность)

4 3 Расширенная неопределенность U (погрешность) записывается с количеством значащих цифр не более двух При этом ее записывают с двумя значащими цифрами, если первый знак меньше или равен цифре 3 Если ее первый знак более цифры 3, то она записывается с одной значащей цифрой

Все расчеты проводят только с абсолютными значениями неопределенности (погрешности) результата измерений

4 4 *Округление результата определений и расширенной неопределенности (приписанной характеристики погрешности)* проводят до рассчитанной по 4 2 и 4 3 разрядности этих величин путем отбрасывания последующей установленной (рассчитанной) цифры, если эта цифра меньше пяти или путем увеличения значащей цифры на единицу, если последующая значащая цифра более или равна пяти

Примеры а) экспериментальный результат 0,0472, U или погрешность 10% или 0,00472, округление до 0,005, запись результата в протоколе $0,047 \pm 0,005$,

б) экспериментальный результат 0,0475, U или погрешность 10% или 0,00475, округление до 0,005, запись результата в протоколе $0,048 \pm 0,005$,

в) экспериментальный результат 0,0834, U или погрешность 20% или 0,0166, округление до 0,017, запись результата в протоколе $0,083 \pm 0,017$,

г) экспериментальный результат 0,0834, U или погрешность 50% или 0,0417, округление до 0,04, запись результата в протоколе $0,08 \pm 0,04$,

д) экспериментальный результат 4747, U или погрешность 10% или 474,7, округление до 500 (одна значащая цифра 5), запись результата в протоколе 4700 ± 500,

е) экспериментальный результат 872, U или погрешность 45% или 392,4, округление до 390 (две значащих цифры 39), запись результата в протоколе 870 ± 390,

ж) экспериментальный результат 892, U или погрешность 45% или 401,4, округление до 400 (одна значащая цифра 4), запись результата в протоколе 900 ± 400,

4 5 Если лаборатория участвует в профессиональном тестировании, аттестации методик, стандартных образцов или в ответственных АР, по результатам которых принимают управленческие решения, например взимание платы (штрафа) за загрязнение окружающей среды, или проводят оценку соответствия качества установленным нормативам, или результаты АР используют для дальнейших расчетов, например определения валового выброса загрязнителя в тоннах за год, необходимо приводить в отчетах результаты с количеством значащих цифр на одну больше, чем рекомендуется в 4 2 – 4 4

Следовательно, в этих случаях, расширенную неопределенность U (приписанную характеристику погрешности) представляют с двумя значащими цифрами, а результат измерений не менее чем с двумя значащими цифрами

Примеры: а) экспериментальный результат: 0,0472, *U* или погрешность: 10% или 0,00472, округление до 0,0047, запись результата в протоколе: 0,0472 ± 0,0047;

е) экспериментальный результат: 872, *U* или погрешность: 45% или 392,4, округление до 390, запись результата в протоколе: 870 ± 390;

ж) экспериментальный результат: 892, *U* или погрешность: 45% или 401,4, округление до 400 (две значащих цифры 40), запись результата в протоколе: 890 ± 400;

4.6 Если Заказчик требует представление усредненных за определенный период данных по результатам АР, а первичные результаты представлены в виде значения меньше нижнего предела измерения (< $C_н$), то при расчете усредненных результатов рекомендуется использовать половину значения нижнего предела измерений (0,5 $C_н$).

Примеры: а) экспериментальные результаты: 0,047; 0,523; < 0,02; 0,18, усредненные данные: (0,047 + 0,523 + 0,01 + 0,18) / 4 = 0,19.

б) экспериментальные результаты: < 0,02; < 0,02; < 0,02; усредненные данные: 0,01.

4.7 Если ведомственные нормативные документы или Заказчик требуют другие формы представления результатов, то лаборатория должна учитывать эти требования.

4.8 Отметим, что усреднение результатов анализа проб питьевой воды по показателям общие и термотолерантные колиформные бактерии и колифаги не имеет биологического смысла. В данном случае рекомендуется подсчитывать количество превышений гигиенического норматива и долю проб, не соответствующих нормативу, от общего числа отобранных за определенный период проб. При этом отдельно следует отмечать количество не случайных (повторяющихся) превышений норматива. Значения «сплошной рост» и «обнаружено» считаются превышением норматива.

Приложение А

Библиография

1. ГОСТ Р 1.12-99 ГСС. Стандартизация и смежные виды деятельности
2. ГОСТ Р 8.563-96 ГСИ. Методики выполнения измерений (редакция 2002 г.)
3. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов
4. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений, части 1 – 6
5. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 Требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
6. ГОСТ Р 51446-99 (ИСО 7218) Микробиология. Продукты пищевые. Общие правила микробиологических исследований
7. Руководство Еврохим/Ситак. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях (2000), СПб, ВНИИМ, 2002
8. МУ 2.1.4.1057-01 Организация внутреннего контроля качества санитарно-микробиологических исследований воды
9. Руководство ИСО/МЭК 43:1996 Проверка на качество проведения испытаний посредством межлабораторных сличений. Часть 1 и 2
10 Руководство по аккредитации для лабораторий, проводящих микробиологическое тестирование. Еврохим, информационный лист № 2, 1996

Приложение Б

Предупреждающие и контрольные процедуры для обеспечения достоверности микробиологического анализа

Б.1 Контроль режимов суховоздушной стерилизации

Стерилизацию посуды проводят в шкафах для суховоздушной стерилизации типа ССШ-80. Контрольные термометры, предусмотренные конструкцией шкафа, регулярно поверяются.

Контроль режима стерилизации проводит сотрудник, подготавливающий посуду и материалы для анализа.

Контроль осуществляют по всему объему камеры с помощью индикаторов стерилизации типа ИС 180, предназначенных для одновременного контроля температуры (180 $\pm$ 3) ^{0}С и времени стерилизации (60 $\pm$ 5) мин. Количество контрольных точек для ССШ-80 - пять.

Контроль проводят при каждом рабочем цикле.

Для контроля в пяти точках суховоздушного стерилизатора укладывают индикаторную полоску длиной 2 - 3 см, которую закрепляют к стерилизуемому пакету или упаковке. За зонами контроля закрепляют № 1 - в центре камеры, №№ 2 и 3 справа и слева в нижней части камеры у задней стенки, №№ 4 и 5 справа и слева в нижней части камеры у двери. Контрольные тесты помещают на расстоянии не менее 5 см от стенок стерилизационной камеры.

По окончании цикла стерилизации индикаторы стерилизации извлекают из контрольных точек и сравнивают с эталоном Цвет индикатора светлее эталона в какой-либо точке указывает на неэффективную стерилизацию. Результаты контроля заносят в рабочий журнал контроля работы суховоздушных стерилизаторов.

Обо всех нарушениях циклов стерилизации исполнитель информирует начальника лаборатории.

Б.2 Контроль режимов паровой стерилизации

Контроль режима стерилизации проводит оператор парового стерилизатора (автоклава), прошедший курс специальной подготовки. Осуществляется три вида контроля: термический, химический тестовый и биологический контроль.

Для химического тестового контроля используют запаянные ампулы с химическими веществами в соответствии с требованиями СП 1.2.731-99.

Для термического контроля используют максимальный термометр.

Химический тестовый контроль проводят при каждом рабочем цикле. Для этого в двух точках парового стерилизатора в верхней и в нижней части рабочей камеры укладывают ампулу, заполненную соответствующим веществом.

По окончании цикла стерилизации индикаторы стерилизации извлекают из контрольных точек. Оставшийся без изменения цвет индикаторного вещества указывает на неэффективную стерилизацию. При этом использование всей партии материалов запрещается. Материал требует повторной обработки. Автоклав, показавший неудовлетворительный результат стерилизации, подвергается проверке представителями ГП «Медтехники». Результаты контроля заносят в рабочий журнал по регистрации режимов стерилизации.

Температурный контроль проводят два раза в месяц. Для термического контроля используют максимальный термометр, с диапазоном температур не менее чем от 150 до 200 °С с ценой деления не более 2 °С.

Термометр укладывают в центре камеры. По окончании цикла стерилизации фиксируют температуру. Результаты заносят в рабочий журнал.

Биологический контроль проводят два раза в год. Методика проведения контроля в соответствии с паспортом набора индикаторов биологических. Обо всех нарушениях режимов стерилизации исполнитель информирует начальника лаборатории.

Б 3 Контроль режимов работы термостатов

Контроль температуры в термостатах проводят ежедневно 2 раза в день перед началом и после окончания рабочего дня по показаниям контрольных термометров.

Результаты измеренной температуры заносят в журнал.

В журнале для каждого термостата должно быть отмечено допустимое отклонение температуры с учетом требований методов, для исполнения которых использован конкретный термостат.

В случае превышения допустимых отклонений температуры сотрудник, проводящий регистрацию, должен немедленно сообщить об этом начальнику лаборатории.

Б.4 Контроль режима работы бактерицидных ламп

Контроль режима работы бактерицидных ламп проводят один раз в квартал.

Для проведения контроля приготавливают чашки Петри с газонным посевом музейной культуры E. coli.

Половина закрытой чашки Петри накрывают темной, непрозрачной бумагой или фольгой Приготовленные чашки Петри с культурой устанавливают на поверхности рабочих столов в помещениях с бактерицидными лампами.

Лампу включают на время обычного режима кварцевания.

По окончании экспозиции контрольные чашки Петри инкубируют при температуре (37± 1) ^{0}С в термостате в течение (24±2) часов.

По окончании инкубации результаты контроля заносят в журнал контроля работы бактерицидных ламп.

На защищенной от ультрафиолетового излучения половине чашки Петри должен быть газонный рост культуры E. coli. На облученной половине допускается рост единичных колоний.

Неудовлетворительный результат контроля означает выработку ресурса или нарушение в работе бактерицидной лампы Лампа, не обеспечивающая надежного обеззараживания помещения, подлежит замене.

Б.5 Контроль воздуха на обсемененность

Контроль воздуха на обсемененность проводят в посевных комнатах и в ламинарном шкафу в день проведения посевов. Процедуру контроля проводит сотрудник, проводящий испытания в указанных помещениях.

Для испытаний используют питательный агар (ПА) проверенной серии.

Во время испытаний в двух точках посевной и в ламинарном шкафу ставят по чашке с ПА, открывая их на 15 мин. Инкубируют контрольные чашки при температуре (37 ± 1) ^{0}С в термостате в течение (48 ±2) ч. Допускается рост не более 3-х колоний микроорганизмов.

Результаты заносят в журнал контроля воздуха на обсемененность.

В случаях пророста на испытуемых чашках более трех колоний немедленно ставят в известность начальника лаборатории. Работы в помещениях приостанавливают. Выясняют возможные причины загрязнения с целью предотвращения подобного в дальнейшем.

Проводят внеплановую генеральную уборку помещений и обработку всех поверхностей с использованием дезинфицирующих средств, дополнительное кварцевание.

Б.6 Контроль стерильности фильтровальных установок

Контроль стерильности фильтровальных установок проводят перед началом фильтрации проб.

Фильтрационную установку обтирают ватным тампоном, смоченным спиртом ректификатом, и фламбируют.

После сгорания спирта и остывания фильтрационной установки на один из фильтровальных столиков фламбированным пинцетом укладывают стерильный мембранный фильтр, прижимают верхней частью воронки и закрепляют прижимным устройством. Подготовленную фильтрационную воронку заполняют стерильной водой на 1/2 объема (50 мл для воронок объемом 100 мл или 250 мл для воронок объемом 500 мл) таким образом, чтобы стерильная вода обмыла внутренние стенки воронки. Воду фильтруют. Фильтр снимают стерильным пинцетом с соблюдением всех правил и предосторожностей, применяемых при фильтровании проб воды. Фильтр укладывают на чашку с простым питательным агаром. Инкубацию проводят в термостате в течение (24 ± 2) ч при температуре (37 ± 1) ^{0}С.

Не допускается рост микроорганизмов на контрольных фильтрах. Результаты контроля заносят в журнал. Обо всех случаях нестерильности фильтровальных установок ставят в известность начальника лаборатории.

Б.7 Контроль качества подготовки флаконов для отбора проб

Целью проведения данного вида контроля является проверка качества подготовки посуды в отношении микроорганизмов, учитываемых при проведении анализа питьевой воды (общих колиформ, мезофильных аэробных и факультативных анаэробных микроорганизмов - ОМЧ).

Для отбора проб используются стеклянные флаконы объемом 500 мл.

Отбор флаконов для испытаний проводят в количестве 1 % от партии на основе случайной выборки, но не менее одного флакона от партии. До получения результатов контрольного посева партия флаконов не используют для отбора проб

В отобранные для контрольного посева флаконы вносят 250 мл стерильной водопроводной воды на 1/2 объема флакона. После взбалтывания производят высев по 1 мл смыва на 2 чашки Петри, которые заливают расплавленным питательным агаром 100 мл смыва заливают в подготовленную фильтровальную воронку с мембранным фильтром так, чтобы вода обмыла внутренние стенки воронки. Воду профильтровывают, фильтр снимают фламбированным пинцетом и укладывают в чашку Петри со средой Эндо. Посевы инкубируют при температуре (37 ± 1) ^{0}С в течение (24 ± 2) ч. Результаты считаются удовлетворительными при полном отсутствии бактериального роста на чашках и мембранных фильтрах. Результаты контроля заносятся в журнал.

В случае получения результата, свидетельствующего о нестерильности хотя бы одного флакона в партии бракуется вся партия флаконов.

При соблюдении в лаборатории всех необходимых условий обеспечения качества проведения анализов и при стабильных результатах контрольных посевов на качество подготовки флаконов для отбора проб, фильтровальной установки и приготовленной для контроля воды допускается совмещение названных контрольных посевов и проведение контроля по сокращенной схеме.

Б.8 Контроль дезинфекционного режима в помещениях лаборатории

Бактериологический контроль комплекса санитарно-гигиенических мероприятий проводят не реже, чем раз в две недели.

Материалом для исследований служат смывы с объектов (поверхности столов, стен, ручки дверей).

Смывы проводят не позже 30 - 40 мин после окончания дезинфекции без предварительного предупреждения персонала, проводящего обработку.

Смыв производят с площади 100 см^2, тщательно протирая поверхность стерильным ватным тампоном на палочках, вмонтированных в пробки пробирок с 5 мл стерильной 1 % пептонной водой. Тампоны, увлажненные питательной средой, после взятия смыва помещают в ту же пробирку с пептонной водой. После инкубации их при температуре 37 °С в течение 18 - 20 ч из пробирок производят высев на чашки Петри со средой Эндо. После инкубации чашек при температуре 37 °С в течение 18 - 20 ч производят исследование выросших колоний согласно МУК 4.2.1018-01.

Дезинфекцию считают удовлетворительной при отсутствии роста колиформных бактерий во всех пробах В случае обнаружения общих или термотолерантных колиформных бактерий проводят дополнительные мероприятия по санитарной обработке помещения лаборатории с записью в журнале

Б 9 Контроль температуры в холодильниках

Контроль температуры в холодильниках бактериологической группы проводят один раз в неделю, остальных - не реже, чем один раз в месяц Для контроля используют термометр, подготовленный соответствующим образом нижнюю часть термометра опускают в пробирку с расплавленным парафином После застывания парафина термометр можно разместить в горизонтальном положении Термометр размещают в центре камеры холодильника на 15 мин

Результаты измеренной температуры заносят в журнал Температура должна соответствовать требованиям, описанным в методиках проведения анализа

В случаях отклонений температуры от указанных значений, переводят регулятор температур холодильника с целью компенсации отклонений Об отклонениях сообщают начальнику лаборатории После приведения температуры в холодильнике до уровней допустимых значений, двукратно, через 4 часа и на следующий день проводят регистрацию температуры После приведения к норме режима работы холодильника переходят к обычной схеме контроля температуры

Б 10 Контроль качества питательных сред

Контроль качества ПС должен включать проверку документации и визуальный контроль ПС при их получении, контроль условий и сроков хранения ПС, их приготовления и контроль ПС по биологическим показателям Количественный контроль включает определение и оценку ряда показателей в зависимости от типа ПС, в т ч процент *всхожести, скорость роста, показатель дифференцирующих свойств среды*

1 Все обезвоженные коммерческие питательные среды и препараты отечественного производства должны иметь сертификат соответствия, паспорт и инструкцию по применению Питательные среды и биологические препараты зарубежного производства должны иметь международный сертификат качества ISO 9000 или EN 29000 и гигиенический сертификат (заключение) Госсанэпиднадзора России

При получении сред и реагентов необходимо проверить наличие сопроводительной документации (сертификата соответствия, паспорта, инструкции по применению, этикеток на упаковке), маркировку номера серии, маркировку номера протокола контроля качества, срок годности и дату изготовления, состав среды, условия хранения, наличие указаний по приготовлению и условиям стерилизации,

2 Если не указаны особые условия хранения питательных сред и реактивов, их помещают в сухое, защищенное от света место, с температурой воздуха 10 - 30 ^{0}С Материалы, *требующие пониженной температуры хранения, необходимо поместить* в холодильник с соответствующей степенью охлаждения

3 Перед началом приготовления питательной среды необходимо проверить соответствие цвета и консистенции сухого препарата и реагентов описанию изготовителя

4 Для приготовления питательных сред необходимо использовать посуду, приборы, расходные материалы и разбавители, соответствующие требованиям методик

Б 11 Процедура ведения референс-культур микроорганизмов

Стандартная культура *Escherichia coli* K_{12} F^+ используется при выполнении анализа по показателю коли-фаги

Контрольные испытания с тест-культурами проводятся при проведении оксидазного теста при анализе по показателю общие колиформы Испытания проводятся с каждой новой партией реактивов, а также периодически в процессе хранения реактивов или готовой бумажной системы Для контрольных тестов рекомендованы *Pseudomonas*

aeruginosa или *Pseudomonas fluorescens* как модель положительной реакции и *Escherichia coli* как модель отрицательной реакции

Референс-культуры должны быть получены из аттестованного (аккредитованного) государственного специализированного учреждения и иметь паспорт, содержащий сведения об основных культуральных и генетических свойствах культуры, а также рекомендации по ведению культуры Рекомендуется обновлять музейные культуры не реже одного раза в год После получения культура регистрируется в инвентарной книге и в дальнейшем учитывается по установленной форме Все журналы должны быть пронумерованы, прошнурованы, скреплены печатью Журналы хранятся у лица, ответственного за культуры Ответственным за правильное ведение набора типовых культур назначается приказом по предприятию квалифицированный специалист

Б 12 Контроль эффективности мембранных фильтров

Контроль эффективности каждого типа мембранных фильтров осуществляют путем сравнения числа колоний микроорганизмов, выросших на полноценной питательной среде в результате прямого поверхностного посева суспензии культуры контрольного микроорганизма, и числа колоний, выросших на этой же среде в результате посева способом мембранной фильтрации

Приложение В

Термины, их определения и сокращения

Термины	Определения
Аналитические работы (АР)	Комплекс работ по определению характеристик (показателей состава и свойств) веществ, материалов и объектов окружающей среды (ОС).
Результат анализа	Информация о содержании определяемого показателя состава или свойства пробы (образца) вещества, материала или объекта ОС, полученная лабораторией в ходе анализа. *Примечания*: 1. В случае количественного анализа результат может быть представлен в виде значения физической величины или отношения значений физических величин. 2. В случае качественного анализа результат может быть представлен в виде заключения о наличии (отсутствии) определяемого показателя (компонента) относительно некоего порогового значения или в виде словесного описания («следы», «положительная реакция», «отсутствие», «не обнаружено» и т.п.). 3. За результат анализа может быть принят результат единичного определения или среднее значение результатов параллельных определений (среднее арифметическое или медиана).
Проба (образец)	Представительная часть объекта анализа (измерений, испытаний, исследования), отобранная по установленным правилам.
Оператор	Сотрудник лаборатории, проводящий аналитические работы
Средство контроля, контрольный образец (СК)	Специально создаваемая среда с известным (установленным, рассчитанным) значением контролируемого показателя состава или свойств, дающая возможность выполнять сравнения друг с другом результатов измерений (испытаний, анализа). *Примечание* В качестве средства контроля могут выступать стандартные образцы, аттестованные смеси, тест-образцы.
Тест-образцы	Специальные материалы, применяемые для контроля определения показателей биологического загрязнения, токсичности, органолептических показателей *Например* Индикаторные и диагностические среды, тест-культуры микроорганизмов, контрольные образцы, препараты для микроскопирования и т.п.
Заказчик	Юридическое или физическое лицо, обратившееся в организацию (лабораторию) с запросом и заключившее с ней юридически значимое соглашение (контракт) на выполнение АР, оплативший их или представивший гарантии их оплаты. *Примечания*· 1 Заказчиком может являться сторонняя организация, вышестоящая организация, руководство или служба предприятия, в состав которого входит лаборатория 2 Запрос - обращение заказчика в организацию (лабораторию) за информацией о возможности проведения аналитических работ

Термины, их определения и сокращения по
ГОСТ Р 8 563, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, ГОСТ 8.315,
Руководству Еврохим/Ситак, ГОСТ Р 1.12

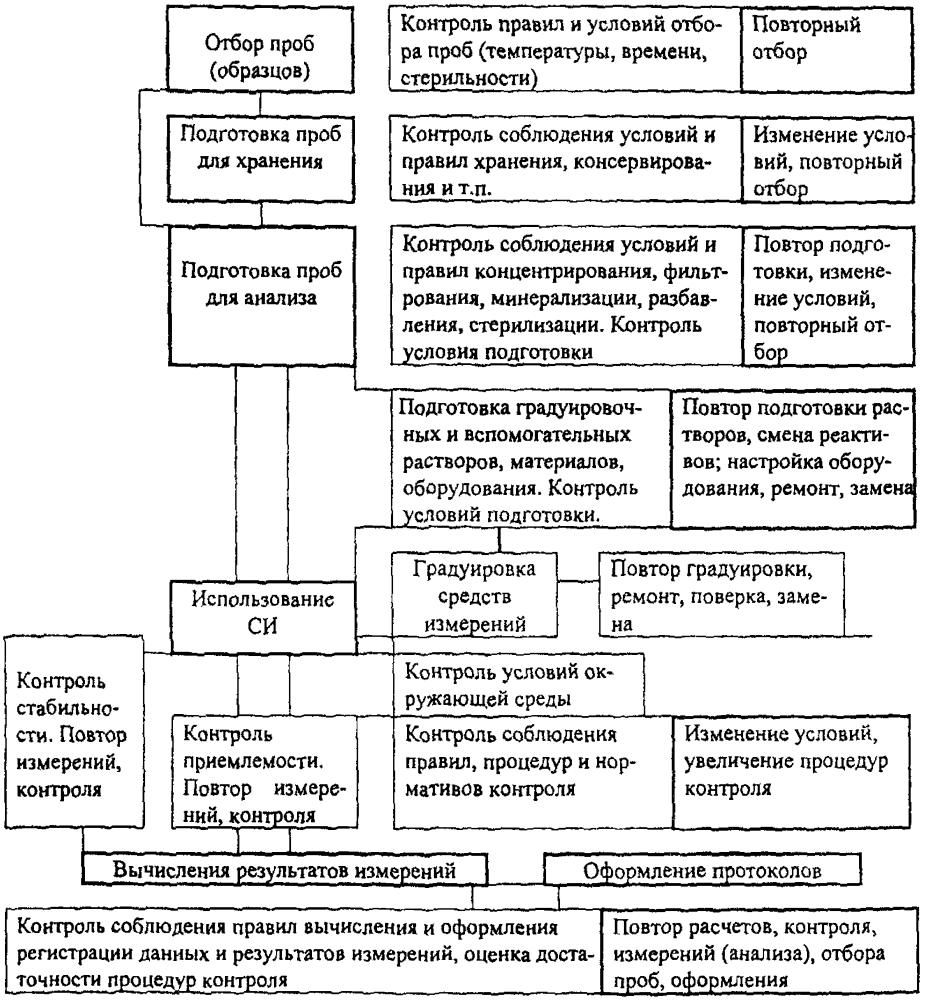
Термины	Определения
1 Методика выполнения измерений (МВИ)	Совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленной погрешностью (неопределенностью)
2 Результат измерений (испытаний) (y)	Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений (испытаний) *Примечание* В НД на метод должно быть регламентировано, сколько единичных наблюдений должно быть выполнено. n - количество результатов, полученных в одной лаборатории
3 Точность	Степень близости результата измерений (испытаний) к принятому опорному значению измеряемой величины.
4 Правильность	Степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (испытаний), к принятому опорному значению *Примечание* Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности
5 Повторяемость (сходимость)	Прецизионность в условиях повторяемости Т е когда результаты измерений (испытаний) получают одним и тем же методом, в одной лаборатории, на идентичных объектах, одним оператором, на одном оборудовании, в пределах короткого промежутка времени
6 Прецизионность	Степень близости друг к другу независимых результатов измерений (испытаний), полученных в конкретных регламентированных условиях
7 Воспроизводимость	Прецизионность в условиях воспроизводимости Т е когда результаты измерений (испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах, но в разных лабораториях, разными операторами, на разном оборудовании
8 Систематическая погрешность	Разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным (принятым опорным) значением *Примечание* Если математическое ожидание систематической погрешности известно и постоянно, то в результат измерений вносят соответствующую поправку, например, поправочный множитель на который умножают неисправленный результат измерений δ - систематическая погрешность метода измерений, Δ - систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретной методики
9 Промежуточная прецизионность	Прецизионность в промежуточных условиях Т е когда результаты измерений (испытаний) получают одним и тем же методом, в одной лаборатории, на идентичных объектах, но разными операторами и (или) на разном оборудовании, и (или) в разное время, и (или) при различных градуировках СИ. I (О), I (Е), I (Т), I (С)

10 Неопределенность	Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно обосновано приписать измеряемой величине
11 Расширенная неопределенность (U)	Величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределений значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине. $U = k\,u_c$, где k - коэффициент охвата, $k = 2$ при $P = 0{,}95$, u_c - стандартная неопределенность. *Примечание* В действующих российских документах еще применяют старую терминологию. В этой терминологии расширенная неопределенность соответствует границам интервала, в котором погрешность находится с заданной доверительной вероятностью, $\pm\,\Delta$ (абс.) или $\pm\,\delta$ (отн.)
12 Средство измерений (СИ)	Техническое средство, предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящее (хранящее) единицу величины, размер которой принимается неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени. *Примечание* СИ должны быть допущены к применению на территории РФ и проходить поверку при выпуске и ремонте и периодическую поверку, если они применяются в сфере ГМКиН.
13 Градуировочная характеристика (ГХ)	Зависимость выходного сигнала СИ от содержания определяемого показателя, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочная функция), таблиц или графиков.
14 Стандартный образец (СО)	Средство измерений в виде определенного количества вещества (материала), предназначенное для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойство этого вещества, значения которых установлены в результате метрологической аттестации *Примечание* СО различают по уровню аттестации и применения: межгосударственные (МСО), государственные (ГСО), отраслевые (ОСО), предприятий (СОП). В международной практике применяют термин референтные материалы (RM) и сертифицированные референтные материалы (SRM)
15 Принятое опорное значение (μ)	Значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения. Оно получено как теоретическое или установленное, или приписанное, или аттестованное, или согласованное значение, базирующееся на научных принципах и (или) экспериментальных работах. *Примечание* Как правило, за опорное значение принимают аттестованное значение СО, АС или градуировочных растворов, приготовленных на основе СО, АС или чистых веществ

16 Предел повторяемости (воспроизводимости) $r(R)$	Значение, которое с доверительной вероятностью 95 % не превышается абсолютной величиной разности между результатами двух измерений (испытаний), полученных в условиях повторяемости (воспроизводимости) $r = 2{,}8\,\sigma_r$ при $n = 2$ и $P = 0{,}95$ $R = 2{,}8\,\sigma_R$ при $p = 2$ и $P = 0{,}95$ σ_r и σ_R - стандартные отклонения повторяемости и воспроизводимости *Примечания* 1 Если в применяемой методике указаны значения $r(R)$, то их надо рассматривать именно как предельные значения этих показателей. Лаборатория, на основании статистических данных, может провести оценку стандартных отклонений s_r (s_R) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 и использовать их при расчете $r(R)$. 2 В действующих российских документах еще применяют старую терминологию: нормативы контроля сходимости (воспроизводимости).
17 Контроль качества результатов	Проверка приемлемости и Контроль стабильности результатов измерений (испытаний) *LCL*, *UCL* -нижний и верхний пределы контроля действия и предупреждения
18 Оценка пригодности методик	Деятельность лаборатории при внедрении разработанной ею методики или при использовании стандартизованной методики вне области ее официального применения.
19 Аттестованная смесь (АС)	Средство измерений в виде смеси веществ, метрологические характеристики которого установлены методом аттестации по процедуре приготовления.

Приложение Г

Примерная схема процедур выполнения АР, контроля этапов этих процедур и устранение обнаруженных несоответствий



Приложение Д

Примерная схема предупреждающих действий и корректирующих мероприятий

Процедуры		Предупреждающие действия	Возможные корректирующие мероприятия
Обеспечение условий выполнения аналитических работ	Содержание помещений, коммуникаций (электросеть, водопровод, канализация, вентиляция, связь и т п)	Заключение договоров на оказание услуг, обслуживание коммуникаций, удаление отходов, обеспечение безопасности Соблюдение условий по охране труда и среды и по безопасности	Ремонт коммуникаций, внедрение кондиционеров, сигнализации, охранных зон, средств индивидуальной защиты, перевод работ в другие помещения и др
	Приобретение и применение реактивов, материалов НД оборудования, СИ Разработка НД, в т ч МВИ Персонал	Заключение договоров на приобретение Наличие правил приобретения, учета, хранения, актуализации, внедрения, списания, отмены и т п Проверка сертификатов, паспортов Учет и актуализация НД Учет, соблюдение правил эксплуатации, поверка СИ, аттестация оборудования Оценка потребности, план разработок, утверждение СТП, МВИ Наличие должностных инструкций, положений о подразделениях, требований к квалификации, участие в работах по обеспечению качества, семинарах и т п	Замена или очистка реактивов, сред Приостановление работ, обучение персонала, актуализация НД, поверка СИ, приобретение новых СИ и О, создание условий эксплуатации Разработка новых МВИ, НД Переобучение персонала, усиление контроля, взыскания или поощрения, перевод на другую работу, увольнение в соответствии с требованиями законодательства
Подготовительные работы	СИ	Градуировка с использованием СО	Переградуировка, ремонт, поверка
	Оборудование	Установка рабочих параметров	Ремонт, настройка, проверка
	Реактивы и материалы	Приготовление растворов, сред, смесей в соответствии с НД	Приготовление новых, изменение условий хранения
	Объекты (пробы, образцы)	Отбор, доставка, хранение, регистрация в соответствии с правилами НД Наличие необходимого оборудования, транспорта, условий, реактивов и материалов	Обучение персонала, изменение условий, замена оборудования, реактивов и материалов, повтор отбора, актуализация НД
Основные работы	Испытания Измерения Анализ	Соблюдение условий и процедур, регламентированных в НД на методики Регистрация данных, в т ч ведение автоматизированной БД	Повтор измерений и анализа, ужесточение контроля, обучение или замена персонала
Отчеты	Протоколы Финансовые документы	Соблюдение правил оформления, хранения, передачи и конфиденциальности	Обучение или увольнение персонала, замена техники, компьют программ, кодов доступа

Приложение Е

ПРИМЕР 1 Контроль стабильности стандартного отклонения повторяемости результатов измерений нитрит-ионов по МВИ ЦВ 2 04.56-01 «А»

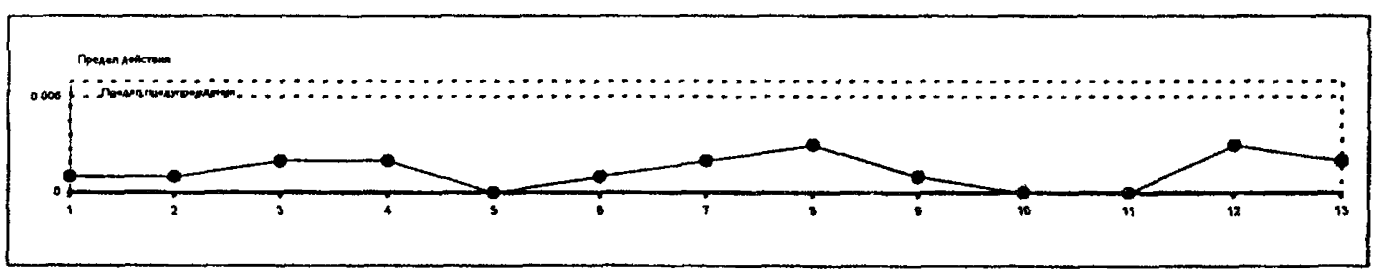
Средством контроля являются растворы ГСО 7021-93 в дистиллированной воде ($\mu = 0,05$ мг/дм^3)

Для контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости используют значения расхождений (w') результатов единичных измерений c_1 и c_2, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$w' \le UCL \qquad w' = |c_1 - c_2| ,$$

где UCL - пределы действия, $UCL_д = 3,686\ \sigma_r$ или предупреждения, $UCL_п = 2,834\ \sigma_r$, Расчет средней линии проводят формуле $d_2\ \sigma_r$

где σ_r - стандартное отклонение повторяемости результатов измерений, d_2 – коэффициент для средней линии, $d_2 = 1,128$



Для расчета $UCL_п$ и $UCL_д$ из прописи МВИ берут значение стандартного отклонения повторяемости результатов измерений $\sigma_r = 0,002$ мг/дм^3.

Расчет $UCL_п = 2,834 \quad 0,002 = 0,006$ мг/дм^3, $UCL_д = 3,686 \quad 0,002 = 0,007$ мг/дм^3, средней линии $= 1,128 \quad 0,002 = 0,0023$ мг/дм^3

При анализе СК получены результаты параллельных определений 0,047 и 0,046 мг/дм^3, 0,053 и 0,052 мг/дм^3 и т д Рассчитывают расхождения $w_1' = |0,047 - 0,046| = 0,001$ мг/дм^3 $w_2' = |0,053 - 0,052| = 0,001$ мг/дм^3 и т д Значения расхождений наносят на контрольную карту

Дата	17 02 2004	26 02 2004	4 03 2004	16 03 2004	25 03 2004	01 04 2004	09 04 2004	15 04 2004	20 04 2004	28 04 2004	05 05 2004	12 05 2004	18 05 2004
C_1 мг/дм^3	0,047	0,053	0,053	0,047	0,053	0,051	0,051	0,047	0,051	0,054	0,057	0,055	0,054
C_2, мг/дм^3	0,046	0,052	0,051	0,049	0,053	0,052	0,049	0,05	0,052	0,054	0,057	0,052	0,052
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
w', мг/дим^3	0,001	0,001	0,002	0,002	0	0,001	0,002	0,003	0,001	0	0	0,003	0,002
y, мг/дм^3	0,0465	0,053	0,052	0,048	0,053	0,0515	0,05	0,0485	0,0515	0,054	0,057	0,0535	0,053
(y - μ), мг/дм^3	-0,0035	0,003	0,002	-0,002	0,003	0,0015	0	-0,0015	0,0015	0,004	0,007	0,0035	0,003

По истечении контрольного периода проводят оценку стандартного отклонения повторяемости (Sr) gпо следующей формуле:: $S_r = \left(\sum_{i=1}^{13} w_i / 13\right) / d_2 = \overline{w} / d_2 = 0{,}0011 / 1{,}128 = 0{,}0012$ мг/дм^3

ПРИМЕР 2 Контроль стабильности правильности результатов измерений нитрит-ионов по МВИ ЦВ 2.04.56-01 «А»

Для контроля стабильности правильности используют отклонения измеренного значения (y) от действительного значения (μ) **содержания нитрит-ионов в** средстве контроля, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$y - \mu \le CL$$

где y – результат измерений содержания нитрит-ионов в СК; y = 0,5 ($c_1 + c_2$)

μ – действительное значение содержания нитрит-ионов в средстве контроля;

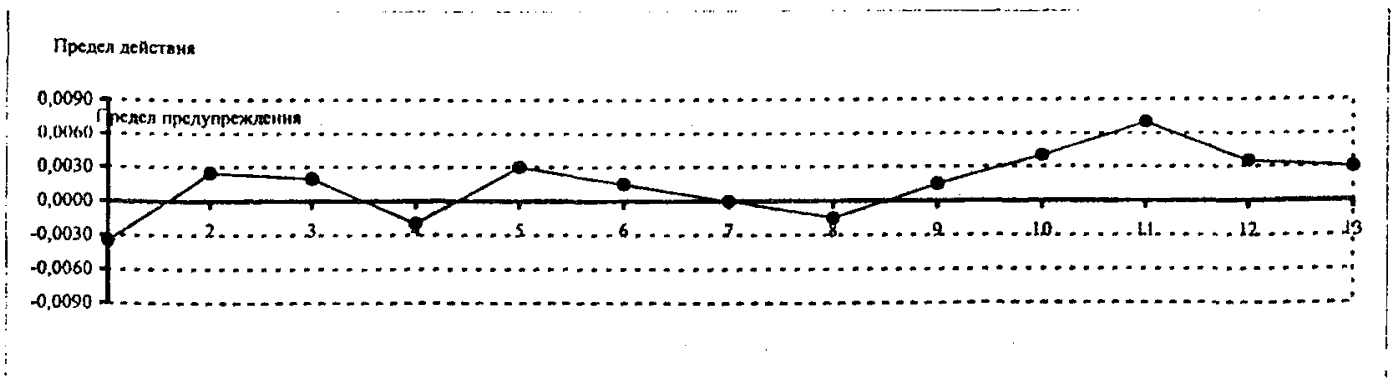
CL – верхний и нижний пределы действия, CLд = ± 3 σ_I или верхний и нижний пределы предупреждения, CLп = ± 2 σ_I;

где σ_I - стандартное отклонение промежуточной прецизионности результатов измерений содержания нитрит-ионов для значения μ.

При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности, σ_I = 0,003 мг/дм^3, нормированное в МВИ.

Расчет пределов действия и предупреждения CLд = ± 3 · 0,003 = 0,009 мг/дм^3, CLп = ± 2 · 0,003 = 0,006 мг/дм^3.

По истечении контрольного периода проводят оценку систематической погрешности, $\hat{\delta}$, : $\hat{\delta} = \left(\sum_{i=1}^{13} (y - \mu)_i\right) / 13 = 0{,}0028$ мг/дм^3



ПРИМЕР 3 Контроль стабильности повторяемости результатов измерений содержания взвешенных веществ в пробах сточных вод

Средством контроля являются пробы сточных вод, анализируемых в лаборатории.

Для контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости используют приведенные к среднему значению результату анализа (y) значения расхождений (w') результатов единичных измерений c_1 и c_2, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия.

$$w' \le UCL \qquad w' = |c_1 - c_2| / y \qquad y = 0{,}5\,(c_1 + c_2),$$

где UCL - пределы действия, $UCL_д = 3{,}686\ \sigma_r$ или предупреждения, $UCL_п = 2{,}834\ \sigma_r$ Расчет средней линии проводят формуле: $d_2 \cdot \sigma_r$

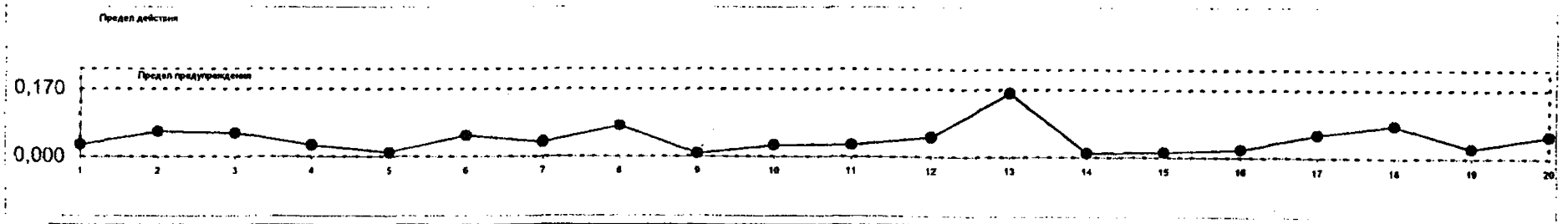
где σ_r - стандартное отклонение повторяемости результатов измерений; d_2 – коэффициент для средней линии, $d_2 = 1{,}128$.

Пример. В анализируемых в лаборатории пробах сточных вод содержание взвешенных веществ составляет свыше 50 мг/дм^3. Для расчета $UCL_п$ и $UCL_д$ из прописи МВИ для диапазона свыше 50 мг/дм^3 берут $\sigma_r = 6$ %. Расчет $UCL_п = 2{,}834 \cdot 0{,}06 = 0{,}17$; $UCL_д = 3{,}686 \cdot 0{,}06 = 0{,}22$, средней линии = 1,128 · 0,06 = 0,07,
где 0,06 – абсолютное значение $\sigma_r = 6$ % для y = 1.

В пробах сточных вод, выбранных для контроля, получены результаты параллельных определений: 570 и 554 мг/дм^3; 54 и 50 мг/дм^3 и т. д. Рассчитывают расхождения: $w_1' = |570 - 554| / 0{,}5 \cdot (570 + 554) = 0{,}028$ $w_2' = |54 - 50| / 0{,}5 \cdot (54 + 50) = 0{,}062$ и т. д. Значения расхождений наносят на контрольную карту.

По истечении контрольного периода (после 15-20 контрольных анализов) проводят оценку стандартного отклонения повторяемости (Sr) по следующей формуле:

$$S_r = \left(\sum_{i=1}^{20} w_i / 20 \right) / d_2 = \overline{w} / d_2 = 0{,}045/1{,}128 = 0{,}04 \qquad Sr = 4\ \%.$$



Дата	01.07	06.07.	15.07.	20.07.	21.07.	26.07.	30.07.	02.08.	05.08.	11.08.	17.08.	23.08.	25.08.	27.08.	01.09.	08.09	14.09	17.09.	22.09.	29.09.
C_1, мг/дм^3	570	54	61	97	482	83	455	753	1939	65	1213	157	101	56,4	609	1124	376	483	81	85
C_2, мг/дм^3	554	50	57	100	487	79	439	697	1925	63	1249	150	86	55,8	617	1147	355	524	83	81
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
y, мг/дм^3	562	52	59	99	485	81	447	725	1932	64	1231	154	93	56	613	1135	365	504	82	83
w, отн.ед	0,028	0,077	0,068	0,030	0,01	0,05	0,036	0,077	0,007	0,031	0,022	0,045	0,16	0,011	0,013	0,02	0,057	0,081	0,024	0,048

ПРИМЕР 4 Контроль стабильности промежуточной прецизионности результатов измерений щелочности в пробах вод

Средством контроля являются пробы питьевых вод, анализируемых в лаборатории. Проба делится на две части, первую часть анализирует один оператор в первую смену, вторую часть анализирует другой оператор во вторую смену.Для контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности используют приведенные к среднему значению результатов измерений ($y_{ср}$) значения расхождений (w') результатов измерений y_1 и y_2, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия.

$$w' \le UCL \qquad w' = |y_1 - y_2| / y \qquad y_{ср} = 0{,}5\,(y_1 + y_2),$$

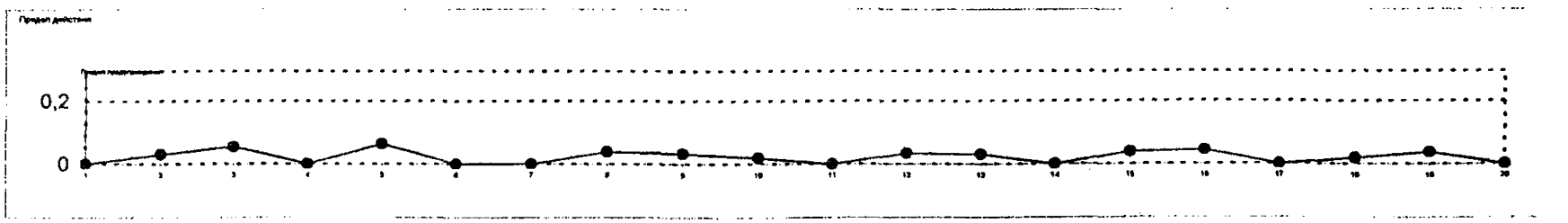
где UCL - пределы действия, $UCL_д = 3{,}686\ \sigma_I$ или предупреждения, $UCL_п = 2{,}834\ \sigma_I$, Расчет средней линии проводят формуле: $d_2 \cdot \sigma_I$,

где σ_I - стандартное отклонение промежуточной прецизионности результатов измерений ; d_2 – коэффициент для средней линии, $d_2 = 1{,}128$.

Пример. . Для расчета $UCL_п$ и $UCL_д$ из прописи МВИ для диапазона от 0,1 до 20 ммоль/дм^3 берут $\sigma_{I(T,O,E)} = 7$ %.

Расчет $UCL_п = 2{,}834 \cdot 0{,}07 = 0{,}20$; $UCL_д = 3{,}686 \cdot 0{,}07 = 0{,}25$, средней линии = $1{,}128 \cdot 0{,}07 = 0{,}08$, где 0,07 – абсолютное значение $\sigma_I = 7$ % для y = 1.

В пробах питьевых вод, выбранных для контроля, получены результаты параллельных определений: 0,3 и 0,3 ммоль/дм^3; 0,34 и 0,33 ммоль/дм^3 и т. д. Рассчитывают расхождения: $w_1' = |0{,}3 - 0{,}3| / 0{,}5 \cdot (0{,}3 + 0{,}3) = 0$ $w_2' = |0{,}34 - 0{,}33| / 0{,}5 \cdot (0{,}34 + 0{,}33) = 0{,}03$ и т. д. Значения расхождений наносят на контрольную карту:



Дата	04.11.04	05.11.04	10.11.04	12.11.04	16.11.04	19.11.04	19.11.04	22.11.04	23.11.04	24.11.04	02.12.04	09.12.04	10.12.04	14.12.04	15.12.04	16.12.04	20.12.04	21.12.04	22.12.04	23.12.04
y_1, мг/дм^3	0,30	0,34	0,54	0,56	5,26	0,27	0,29	0,51	0,30	0,53	0,21	0,61	0,33	0,35	0,26	0,24	0,20	0,55	0,27	0,36
y_2, мг/дм^3	0,30	0,33	0,57	0,56	5,60	0,27	0,29	0,53	0,31	0,52	0,21	0,63	0,34	0,35	0,27	0,23	0,20	0,56	0,28	0,36
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$y_{ср}$, мг/дм^3	0,30	0,335	0,555	0,56	5,43	0,27	0,29	0,52	0,305	0,525	0,21	0,62	0,335	0,35	0,265	0,235	0,20	0,555	0,275	0,36
w, отн. ед	0	0,030	0,054	0	0,063	0	0	0,038	0,033	0,019	0	0,032	0,030	0	0,038	0,043	0	0,018	0,036	0

По истечении контрольного периода (после 15-20 контрольных анализов) проводят оценку , $S_{I(T,O,E)}$, по следующей формуле:

$$S_{I(T,O,E)} = \left(\sum_{i=1}^{20} w_i / 20 \right) / d_2 = \overline{w} / d_2 = 0{,}022/1{,}128 = 0{,}02 \qquad S_{I(T,O,E)} = 2\ \%.$$

ПРИМЕР 5 Контроль стабильности правильности результатов измерений перманганатной окисляемости

Для контроля стабильности правильности используют относительные отклонения измеренного значения (y) от действительного значения (μ) перманганатной окисляемости в средстве контроля, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$\frac{y-\mu}{\mu} \le CL$$

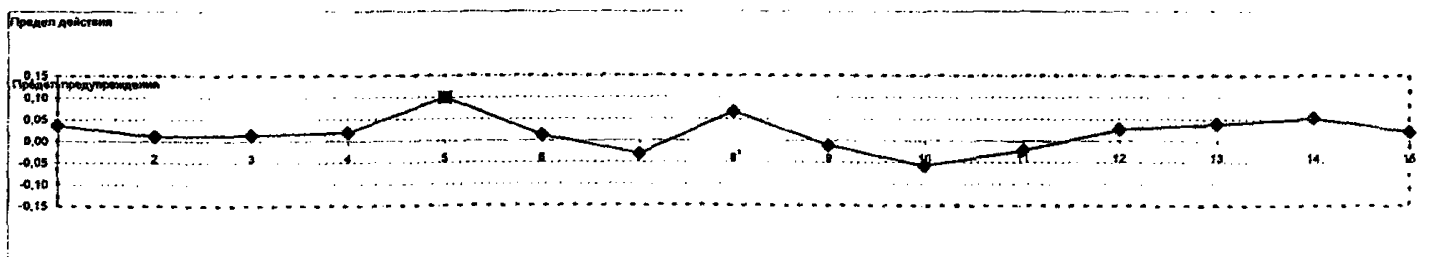
где y - результат определения перманганатной окисляемости в СК; μ – действительное значение перманганатной окисляемости в средстве контроля;

CL – верхний и нижний пределы действия, CLд = ± 3 σ_I или верхний и нижний пределы предупреждения, CLп = ± 2 σ_I;

где σ_I - стандартное отклонение промежуточной прецизионности результатов измерений перманганатной окисляемости для значения μ.

Средство контроля (СК) готовят из ГСО перманганатной окисляемости воды ГСО 7797-2000 и дистиллированной воды. При построении контрольных карт для расчета пределов действия и предупреждения используют значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности, σ_I = 5 %, нормированное в МВИ.

Для того, чтобы обрабатывать совместно СК с разными значениями μ, расчет пределов действия и предупреждения можно провести в относительных единицах следующим образом: Расчет CLд = ± 3 · 0,05 = 0,15, CLп = ± 2 · 0,05 = 0,10 где 0,05 – абсолютное значение σ_I = 5 % для μ = 1.



Дата	01.11.04	03.11.04	09.11.04	12.11.04	16.11.04	16.11.04	17.11.04	18.11.04	22.11.04	23.11.04	02.12.04	02.12.04	10.12.04	10.12.04	15.12.04
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
y, мг/дм^3	2,9	4,65	3,65	5,3	2,2	4,05	3,1	3,2	4,35	2,45	2,15	3,9	2,7	5,05	2,45
μ мг/дм^3	2,8	4,6	3,6	5,2	2,0	4,0	3,2	3,0	4,4	2,6	2,2	3,8	2,6	4,8	2,4
(y – μ) / μ	0,036	0,011	0,014	0,019	0,1	0,013	-0,031	0,067	-0,011	-0,058	-0,023	0,026	0,038	0,052	0,021

Оценку систематической погрешности, $\hat{\delta}$, за контрольный период проводят по формуле: $\hat{\delta} = \left(\sum_{i=1}^{15}((y-\mu)/\mu)_i\right)/15 = 0{,}018$; $\hat{\delta} = 1{,}8\%$

gost.e-ecolog.ru