ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ
(Госстандарт России)

Уральский научно-исследовательский институт метрологии
(УНИИМ)

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений

ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ К ПРИМЕНЕНИЮ В ЛАБОРАТОРИИ РЕАКТИВОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

МИ 2600-2000

Екатеринбург
2000

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ)

2 ИСПОЛНИТЕЛИ: Панева В.И., Горяева Л.И., Аксельрод Н.Л.

3 ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ лабораторией метрологического обеспечения количественного химического анализа УНИИМ

4 УТВЕРЖДЕНА УНИИМ 12 июня 2000 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ВНИИМС 14 июль 2000 г.

6 ВВОДИТСЯ ВПЕРВЫЕ

Настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания без разрешения УНИИМ.

СОДЕРЖАНИЕ:

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие положения 1
4 Проверка пригодности реактивов к применению по результатам ВЛКТ 2
Приложение А Пример регистрации результатов проверки пригодности реактивов к применению по результатам ВЛКТ методом добавок 6

УДК 543-4: 54-4 (006.354) Т 80

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

РЕКОМЕНДАЦИЯ. ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ К ПРИМЕНЕНИЮ В ЛАБОРАТОРИИ РЕАКТИВОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

МИ 2600-2000

Дата введения: 2000-08-01

1 Область применения

Настоящая рекомендация распространяется на реактивы с истекшим сроком хранения и устанавливает способ проверки их пригодности к применению в аналитических (испытательных) лабораториях (далее – лабораториях) по результатам внутрилабораторного контроля точности измерений.

Рекомендация предназначена для лабораторий, выполняющих измерения показателей состава веществ и материалов при проведении количественного химического анализа (испытаний) по аттестованным методикам.

Рекомендация не распространяется на реактивы, применяемые для установления показателей качества других реактивов и чистых веществ.

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 27025-86	Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.
ГОСТ 8.315-97	ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения.
ГОСТ 3885-73	Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка и маркировка.
ГОСТ Р 8.563-96	ГСИ. Методики выполнения измерений.
МИ 2335-95	ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
МИ 2334-2002	ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.

3 Общие положения

3.1 Организация в лаборатории проверки пригодности к применению реактивов с истекшим сроком хранения является одним из элементов обеспечения единства измерений показателей состава веществ и материалов при проведении количественного химического анализа (испытаний).

3.2 При выпуске из производства изготовитель устанавливает для реактива гарантийный срок хранения, в течение которого при соблюдении определенных условий хранения реактив соответствует требованиям нормативной документации (НД), регламентирующей требования к показателям качества.

По окончании гарантийного срока хранения использование реактива, качество которого может оказать влияние на точность результатов выполняемых в лаборатории измерений, допустимо только после проведения проверки его пригодности к применению.

3.3 Реактив, подвергаемый проверке пригодности к применению, должен находиться в потребительской таре, соответствующей требованиям ГОСТ 3885, и иметь этикетку, предусмотренную этим стандартом.

3.4 Проверка может быть выполнена одним из следующих способов:

а) путем проверки соответствия реактива требованиям НД, устанавливающей показатели качества. Проверка производится по методикам, предназначенным для испытаний реактива, с учетом требований ГОСТ 27025;

б) путем внутрилабораторного контроля точности измерений (ВЛКТ) по применяемым в лаборатории методикам выполнения измерений (МВИ), предусматривающим использование данного реактива.

3.5 Проверке пригодности к применению могут быть подвергнуты реактивы отечественного и зарубежного производства, выпускаемые серийно или разовыми партиями, после окончания гарантийного срока хранения, а также в случаях, если гарантийный срок хранения не указан.

3.6 Организацию работ по проверке пригодности реактивов к применению в соответствии с настоящей рекомендацией оформляют распоряжением по лаборатории.

3.7 Проверку пригодности реактивов к применению осуществляют в соответствии с графиком, утвержденным руководителем лаборатории.

3.8 Реактив, прошедший по истечении гарантийного срока хранения проверку пригодности к применению по результатам ВЛКТ, допускают к применению в лаборатории, осуществлявшей проверку, для выполнения измерений по конкретным МВИ. При этом испытания на соответствие требованиям НД, устанавливающей показатели качества реактива, не проводят.

3.9 Для реактива, признанного по результатам проверки пригодным к применению в лаборатории, руководитель лаборатории устанавливает дату проведения следующей проверки.

4 Проверка пригодности реактивов к применению по результатам ВЛКТ

4.1 Для проверки пригодности реактива к применению по результатам ВЛКТ используют стандартизованную или аттестованную МВИ, соответствующую требованиям ГОСТ Р 8.563, по которой в лаборатории регулярно проводится ВЛКТ.

4.2 Если в лаборатории реактив используют в нескольких МВИ, основанных на различных методах измерений, проверку проводят для каждого метода измерений. При использовании реактива в нескольких МВИ, основанных на одном и том же методе измерений, проверку пригодности проводят по МВИ с наименьшей погрешностью измерений.

4.3 Одновременно по одной и той же МВИ проверку пригодности к применению проводят только для одного реактива. При этом все остальные используемые в МВИ реактивы на момент проверки имеют неистекший срок хранения (гарантийный или установленный в данной лаборатории по результатам проведенной ранее проверки пригодности к применению).

4.4 ВЛКТ проводят во всем диапазоне измерений МВИ.

4.5 При проверке пригодности реактива к применению ВЛКТ проводят в соответствии с МИ 2335-2002 одним из следующих методов:

а) с использованием образцов для контроля (ОК);

б) с использованием метода добавок;

в) с использованием контрольной МВИ.

4.6 Процедуру ВЛКТ с целью проверки пригодности реактива к применению повторяют не менее трех раз с интервалом в несколько дней. Число параллельных определений при получении каждого результата измерений должно соответствовать требованиям МВИ.

4.7 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием ОК.

4.7.1 Для проведения проверки пригодности реактивов к применению в качестве ОК могут быть использованы:

а) стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315;

б) аттестованные смеси (АС) по МИ 2334-2002.

4.7.2 ОК должны удовлетворять следующим требованиям:

а) величина, измеряемая по выбранной для проверки пригодности реактива к применению МВИ, является аттестованной характеристикой ОК;

б) аттестованные значения ОК находятся в диапазоне измерений по МВИ;

в) погрешность аттестованного значения ОК не превышает 1/3 от соответствующего значения погрешности измерений по МВИ;

г) количество ОК с различными аттестованными значениями, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от величины диапазона измерений по МВИ.

4.7.3 Проводят измерения аттестованной характеристики ОК по выбранной МВИ с использованием проверяемого реактива и рассчитывают результат контрольной процедуры K_ϕ и норматив контроля K, соответствующий доверительной вероятности $P = 0{,}90$, по формулам:

$$K_\phi = |X - C|, \qquad (1)$$

$$K = 0{,}84\Delta_X, \qquad (2)$$

где C - аттестованное значение ОК;

X - результат измерения аттестованной характеристики ОК;

Δ_X - характеристика погрешности результата измерения X при доверительной вероятности 0,95.

Результат контроля с вероятностью 0,90 считают удовлетворительным, если

$$K_\phi \le K. \qquad (3)$$

4.8 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием метода добавок.

4.8.1 При проведении проверки пригодности реактива с использованием метода добавок проводят измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе вещества (материала) и в пробе, полученной в результате добавки к исходной пробе известного количества (добавки) определяемого компонента.

4.8.2 В качестве добавки используют СО (или АС), аттестованной характеристикой которого является содержание определяемого компонента для МВИ, по которой проводят проверку. Определяемый компонент в материале добавки находится в той же химической форме, как и в рабочей пробе, или в форме, в которую он переходит в процессе измерений.

4.8.3 Количество СО, вносимое в качестве добавки, не должно приводить к существенному изменению общего состава исходной пробы. При внесении добавки необходимо обеспечить равномерное распределение вносимого компонента в материале пробы.

Примечание. Если приготовление однородной пробы с добавкой вызывает затруднения, пробу с добавкой готовят в количестве, необходимом для однократного определения содержания компонента по МВИ. В этом случае число одинаковых проб с добавкой равно числу параллельных определений, необходимых для получения результата измерения.

4.8.4 Содержания определяемого компонента в исходной пробе и в пробе с добавкой находятся в диапазоне действия МВИ. Количество рабочих проб с различными значениями содержания определяемого компонента (или количество проб с различными по величине добавками определяемого компонента на основе одной и той же рабочей пробы), необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от величины диапазона измерений по МВИ.

4.8.5 Величина добавки C_∂ должна удовлетворять условиям:

$$C_\partial \ge \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X+C_\partial}^2}, \qquad (4)$$

$$X + C_\partial + \Delta_{X+C_\partial} \le C_в, \qquad (5)$$

где Δ_X - характеристика погрешности результата измерения содержания определяемого компонента в исходной пробе X, соответствующая доверительной вероятности 0,95;

$\Delta_{X+C_д}$ - характеристика погрешности результата измерения, равного расчетному содержанию определяемого компонента в пробе с добавкой $X + C_д$, при доверительной вероятности 0,95;

$C_в$ - верхняя граница диапазона измерений по МВИ.

4.8.6 Погрешность, связанная с процедурой приготовления и внесения добавки, не превышает 1/3 от величины Δ_X.

4.8.7 По результатам измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе X и в пробе с добавкой $X_д$ рассчитывают результат контрольной процедуры $K_ф$ и норматив контроля K, соответствующий доверительной вероятности $P = 0,90$, по формулам:

$$K_ф = |X_д - X - C_д|, \quad (6)$$

$$K = 0,84\sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X_д}^2}. \quad (7)$$

где $\Delta_{X_д}$ - характеристика погрешности результата измерения содержания определяемого компонента в пробе с добавкой при доверительной вероятности 0,95.

Результат контроля с вероятностью 0,90 считают удовлетворительным, если $K_ф \le K$.

4.9 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием контрольной МВИ.

4.9.1 При проведении проверки пригодности реактива к применению с использованием контрольной МВИ проводят измерение содержания определяемого компонента в рабочей пробе вещества (материала) по МВИ, предусматривающей применение данного реактива, и по контрольной МВИ, в которой этот реактив не используют. Погрешность измерений по контрольной МВИ не должна превышать погрешность измерений по МВИ, предусматривающей применение проверяемого реактива.

4.9.2 При проведении измерений по контрольной МВИ используют реактивы с неистекшим сроком хранения (гарантийным или установленным в данной лаборатории по результатам проведенной ранее проверки пригодности к применению).

4.9.3 В том случае, если в лаборатории используют несколько МВИ, предназначенных для измерения содержания определяемого показателя и не предусматривающих применение проверяемого реактива, в качестве контрольной выбирают МВИ с наименьшей погрешностью измерений.

4.9.4 Значение определяемого показателя в рабочей пробе должно находиться в диапазоне измерений обеих МВИ. Количество рабочих проб с различными значениями содержания определяемого компонента, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от величины диапазона измерений по МВИ, предусматривающей использование реактива.

4.9.5 По результатам измерений содержания определяемого компонента X и X_K, полученным соответственно по МВИ с использованием проверяемого реактива и по контрольной МВИ, рассчитывают результат контрольной процедуры $K_ф$ и норматив контроля K по формулам:

$$K_ф = |X - X_K|, \quad (8)$$

$$K = 0,84\sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X_K}^2}, \quad (9)$$

где Δ_X - характеристика погрешности результата измерения содержания определяемого компонента по МВИ с использованием проверяемого реактива при доверительной вероятности 0,95;

Δ_{X_K} - характеристика погрешности результата измерения содержания определяемого компонента по контрольной МВИ при доверительной вероятности 0,95.

Результат контроля с вероятностью 0,90 считают удовлетворительным, если $K_\phi \leq K$.

4.10 Реактив признают пригодным к применению в лаборатории для выполнения измерений по МВИ (группе МВИ, основанных на одном и том же методе измерений), если каждый из трех результатов контроля, полученных по любому из перечисленных в 4,5 способов, признан удовлетворительным.

4.11 Контролируемый реактив признают непригодным для выполнения измерений с требуемой точностью, если из трех результатов проверки пригодности реактивов по любому из выбранных алгоритмов контроля два или более признаны неудовлетворительными.

4.12 Если из трех результатов контроля пригодности реактива к применению один признан неудовлетворительным, следует провести еще одну серию из трех контрольных процедур. В случае, если в повторном эксперименте получен хотя бы один неудовлетворительный результат измерений, контролируемый реактив признают непригодным.

4.13 Результаты проверки пригодности реактивов к применению отражаются в специальном журнале, пример заполнения которого приведен в приложении А. Учет прошедших проверку пригодности к применению в лаборатории реактивов ведется в порядке, установленном в лаборатории.

4.14 На упаковку с реактивом, прошедшим проверку пригодности к применению, наклеивают дополнительную этикетку с указанием нового срока хранения.

4.15 Применение реактива, признанного пригодным по результатам ВЛКТ, прекращают при получении неудовлетворительных результатов внешнего или текущего внутрилабораторного контроля точности.

Приложение А
(рекомендуемое)

Пример регистрации результатов проверки пригодности реактивов к применению по результатам ВЛКТ методом добавок

Лаборатория: _____
(Наименование лаборатории)

Наименование и квалификация реактива; НД, на требования к качеству	Дата окончания срока хранения	НД на МВИ, определяемый компонент	Вещество, используемое для добавки	Дата проведения измерения	Исполнитель	Величина добавки, мг/дм^3	Результат измерения исходной пробы, мг/дм^3	Результат измерения пробы с добавкой, мг/дм^3	Результат контрольной процедуры $\lvert X_д - X - C_д \rvert$, мг/дм^3	Норматив контроля $0{,}84\sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_{x_д}^2}$, мг/дм^3	Заключение по результатам проверки
Гидроксиламин солянокислый, х.ч. по ГОСТ 5456	апрель 1999 г.	ПНД Ф 14.1:2.2-95 "МВИ массовой концентрации железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с офенантролином", железо общее	ГСО 8032-94 состава раствора ионов железа	21,4.99	Иванова	0,05	0,07	0,13	0,01	0,03	Реактив годен до апреля 2000 г. для применения по ПНДФ 14.1:2.2-95
				25,4.99	Петрова	0,30	0,52	0,90	0,08	0,14	
				27,4.99	-"-	0,60	1,15	1,64	0,11	0,27	

Руководитель лаборатории _____
(Подпись)

РЕКОМЕНДАЦИЯ
Государственная система обеспечения единства измерений

ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ К ПРИМЕНЕНИЮ В ЛАБОРАТОРИИ РЕАКТИВОВ С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ХРАНЕНИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ
МИ 2600-2000

Редактор *Л.И. Горячева*
Технический редактор *В.С. Кудусова*

УНИИМ
620219 Россия, г.Екатеринбург, ул.Красноармейская, 4

Отпечатано по оригинал-макетам, выполненным в
ООО "Ормет"
620219 Россия, г.Екатеринбург, ул.Красноармейская, 4, оф.806, 808, тел.50-22-32
E-mail: ormet@etel.ru; gost.e-ecolog.ru