
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.18.103–
2019

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

Обнинск
2020

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ В.Г. Булгаков, канд. физ.-мат. наук (руководитель разработки), Л.Н. Лукьянова, канд. хим. наук (ответственный исполнитель), С.Н. Харитонова (исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 03.04.2019

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 04.04.2019

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 08.07.2019 № 334

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 22.04.2019

6 ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.18.103–2019

7 ВЗАМЕН РД 52.18.103–86 «Методические указания. Охрана Природы. Почвы. Оценка качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	1
3 Термины, определения и сокращения.....	3
4 Общие положения.....	9
5 Организация и проведение внутреннего контроля качества аналитических работ.....	13
5.1 Основные положения.....	13
5.2 Правила проведения внутреннего контроля качества результатов анализа.....	17
5.3 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа.....	22
5.3.1 Схема проведения оперативного контроля.....	22
5.3.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением образцов для контроля.....	22
5.3.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода добавок.....	24
5.3.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода варьирования навески.....	26
5.3.5 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.....	28
5.3.6 Получение результатов контрольных измерений при оперативном контроле процедуры анализа.....	30
5.4 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт.....	32
5.4.1 Общие положения.....	32

5.4.2 Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний.....	36
5.4.3 Построение контрольной карты Шухарта в приведенных величинах.....	37
5.4.4 Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах.....	38
5.4.5 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт.....	39
5.4.6 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация.....	41
5.5 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа.....	43
5.5.1 Общие положения.....	43
5.5.2 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образца для контроля..	43
5.5.3 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы.....	46
5.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики.....	49
5.7 Представление информации о внутрилабораторном контроле.....	52
6 Организация и проведение внешнего контроля.....	52
7 Проведение инспекций.....	54
Приложение А (справочное) Схема процедуры анализа проб почвы и контроля каждого из этапов процедуры для получения достоверного результата.....	58
Приложение Б (обязательное) Правила хранения почвенных проб.....	59
Приложение В (обязательное) Приготовление образцов для контроля....	61
Приложение Г (рекомендуемое) Формы регистрации результатов оперативного контроля.....	68

Приложение Д (рекомендуемое) Форма и пример плана-графика внутрилабораторного контроля.....	70
Приложение Е (справочное) Примеры реализации внутреннего контроля качества результатов анализа.....	71
Приложение Ж (рекомендуемое) Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа.....	83
Приложение И (обязательное) Форма представления результатов анализа шифрованных проб, выполненных в рамках внешнего контроля.....	85
Приложение К (обязательное) Оценка качества полученных лабораториями результатов анализа.....	86
Приложение Л (рекомендуемое) Форма акта приготовления ОК.....	89

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
В ПОЧВЕ**

Дата введения – 2020–11–11

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает организацию, порядок проведения и перечень процедур по внутреннему (внутрилабораторному) контролю качества аналитических работ по определению содержания (массовой доли) загрязняющих веществ в почве, внешнему контролю качества аналитических работ, выполняемых лабораториями, проведению инспекций на местах осуществления деятельности лабораторий.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для организаций Росгидромета, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением почв. Настоящий руководящий документ может быть использован другими юридическими и физическими лицами, проводящими наблюдения за загрязнением почв.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

РМГ 59–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истёкшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РД 52.04.576–97 Положение о методическом руководстве наблюдениями за состоянием и загрязнением окружающей природной среды. Общие требования

РД 52.18.156–99 Методические указания. Охрана природы. Почвы. Методы отбора объединённых проб почвы и оценки загрязнения сельскохозяйственного угодья остаточными количествами пестицидов

РД 52.18.697–2007 Наблюдения за остаточным количеством пестицидов в объектах окружающей среды. Организация и порядок проведения

РД 52.18.718–2008 Организация и порядок проведения наблюдений за загрязнением почв токсикантами промышленного происхождения

Примечания

1 Ссылки на остальные документы приведены в В.2.1, В.3.1 (приложение В).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверить действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- межгосударственных рекомендаций (РМГ) – по информационному указателю «Руководящие документы, рекомендации и правила», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года;

- нормативных документов Росгидромета – по РД 52.18.5 «Перечень нормативных документов (по состоянию на 01.08.2012)» и ежегодно издаваемому информационному указателю нормативных документов, опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и сокращения

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

3.1.1 **аналит:** Компонент (вещество), искомый или определяемый в пробе почвы.

3.1.2 **аналитические работы:** Деятельность, связанная с определением химического состава и свойств почвы.

Примечание – Аналитические работы в общем случае включают: отбор, подготовку пробы, аналитическую идентификацию, химический анализ или определение свойств почвы.

3.1.3 внутренний контроль качества результатов анализа (проб объекта аналитических работ): Совокупность действий, предпринимаемых лабораторией с целью подтверждения соответствия характеристик качества результатов анализа проб объекта аналитических работ установленным требованиям.

3.1.4 внутрилабораторная прецизионность: Промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики измерений в конкретной лаборатории (с учётом РМГ 61, статья 3.1.6).

3.1.5

количественный химический анализ; КХА: Экспериментальное количественное определение в объекте анализа (веществе, материале) содержания (массовой концентрации, массовой доли, объёмной доли и т.п.) одного или нескольких компонентов химическими, физико-химическими, физическими методами.

Примечание – Результат КХА - установленное содержание компонента вещества в пробе, выраженное в единицах физических величин, допущенных к использованию в стране, с указанием характеристик его погрешности (неопределённости) или их статистических оценок. Результат КХА представляет собой разновидность результата измерений.

[Р 50 2.090–2013, статья 3.1]

3.1.6

методика (выполнения) измерений: Установленная логическая последовательность операций и правил при измерении, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений в соответствии с принятым методом измерений.

Примечание – Обычно методика измерений регламентируется каким-либо нормативным документом.

[РМГ 29–2013, статья 4.11]

3.1.7 методическое руководство: Комплекс научных, методических и организационных мероприятий, направленных на обеспечение единства измерений, требуемой точности, достоверности, репрезентативности, стандарта качества результатов наблюдений и их сопоставимости (как между собой, так и с результатами наблюдений других государств), а также на поддержание и развитие наблюдательной сети, контроль её работы.

3.1.8

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

[РМГ 76, статья 3.1.13]

3.1.9 показатели качества методики измерений: Значения неопределённости или приписанной характеристики погрешности методики измерений и составляющих неопределённости или характеристики погрешности.

Примечание – К показателям качества методики измерений относят показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности (если методика предназначена для применения в одной лаборатории), а также, при необходимости, другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределённости или погрешности измерений, получаемых по методике измерений (с учётом РМГ 61, статья 3.1.11).

3.1.10 показатели качества результатов анализа (при реализации конкретной методики измерений в отдельной лаборатории): Установленные значения неопределённости или характеристики погрешности и составляющих неопределённости или характеристики погрешности для любого результата из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа), полученного при соблюдении требований конкретной методики при её реализации в отдельной лаборатории (далее – характеристики погрешности результатов анализа и её составляющих).

Примечание – К показателям качества результатов анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа, а также, при необходимости, другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределённости или погрешности измерений, получаемых при реализации методики в конкретной лаборатории (с учётом РМГ 76, статья 3.1.5).

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

Примечания

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

2 Если методика измерений предназначена для применения в одной лаборатории, то значения показателя точности результатов анализа и показателя точности методики измерений совпадают (с учётом РМГ 61, статья 3.1.21).

3.1.12 показатель правильности результатов анализа: Значение неопределённости смещения или характеристики систематической погрешности лаборатории, полученное на основе результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории (с учётом РМГ 76, статья 3.1.7).

3.1.13

прецизионность (измерений): Близость между показаниями или измеренными значениями величины, полученными при повторных измерениях для одного и того же или аналогичных объектов при заданных условиях.

Примечания

1 «Заданные условия» могут быть, например, условиями повторяемости измерений, условиями промежуточной прецизионности измерений или условиями воспроизводимости измерений.

2 Понятие прецизионность измерений используется для определения понятий повторяемости измерений, промежуточной прецизионности измерений и воспроизводимости измерений.

3 Прецизионность измерений характеризует близость к нулю случайной погрешности измерений.

[РМГ 29–2013, статья 5.9]

3.1.14 результат единичного анализа; результат определения: Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа.

Примечание – В документе на методику измерений устанавливают, сколько (один или более) результатов единичного анализа в одинаковых условиях и практически одновременно (результатов параллельных определений) должно быть получено, а также способы их усреднения и представления в качестве результата анализа (с учётом РМГ 61, статья 3.1.4).

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

Примечание – При получении результата контрольного измерения реализуют все этапы процедуры измерений, предусмотренные НД на методику измерений (с учётом РМГ 76, статья 3.1.2).

3.1.16

средство измерений: Техническое средство, предназначенное для измерений и имеющее нормированные (установленные) метрологические характеристики.

[РМГ 29–2013, статья 6.2]

3.1.17

стандартный образец, СО: Материал (вещество), достаточно однородный и стабильный по отношению к одному или нескольким определённым свойствам, для того чтобы использовать его в соответствии с назначением в измерительном процессе.

Примечания

1 Стандартный образец - это общее понятие.

2 Свойства могут быть количественными или качественными (например, идентичность веществ или объектов).

3 Использование может включать калибровку (градуировку) измерительной системы, оценивание пригодности методики измерений, приписывание значений свойств другим материалам и контроль качества.

4 Один и тот же СО не может использоваться и для калибровки (градуировки) и для валидации результатов в одной и той же методике измерений.

[с учётом ГОСТ 32934–2014, статья 2.1]

3.1.18 токсиканты промышленного происхождения: Опасные для почвы вещества, к которым относятся тяжёлые металлы, фтор, нефтепродукты, мышьяк, бенз(а)пирен и другие вещества, попадающие в почву в результате деятельности промышленных предприятий.

3.2 В настоящем руководящем документе применены следующие сокращения:

- АС – аттестованная смесь;
- ГНС – государственная наблюдательная сеть;
- ИО – испытательное оборудование;

- ИПМ – Институт проблем мониторинга окружающей среды;
- КХА – количественный химический анализ;
- ЛДД – линейный диапазон детектирования;
- НД – нормативный документ;
- НПО – научно-производственное объединение;
- ОДК – ориентировочно допустимая концентрация;
- ОК – образец для контроля;
- ОНС – организация наблюдательной сети;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- ПС-почвы – почвенные пробы сравнения;
- РД – руководящий документ;
- СИ – средство измерений;
- СКО – среднее квадратическое отклонение;
- СО – стандартный образец состава или свойства вещества;
- ТМ – тяжёлые металлы;
- ТПП – токсиканты промышленного происхождения;
- УГМС – управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды;
- ФГБУ – федеральное государственное бюджетное учреждение.

4 Общие положения

4.1 Контроль качества аналитических работ по определению содержаний загрязняющих веществ в почве проводится с целью обеспечения достоверности представляемых лабораториями данных о состоянии окружающей среды, её загрязнении, является неотъемлемой частью системы взаимосвязанных мер по управлению качеством результатов наблюдений (измерений), их сопоставимости.

4.2 Контроль качества аналитических работ включает:

- внутренний (внутрилабораторный) контроль качества аналитических работ;
- внешний (межлабораторный) контроль качества результатов анализа;
- инспекции (проверки) на местах осуществления деятельности УГМС, ОНС, наблюдательных подразделений.

4.3 Внутренний контроль качества аналитических работ по определению содержаний загрязняющих веществ в почве является обязательным и должен проводиться во всех наблюдательных подразделениях Росгидромета или других лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением почв.

4.3.1 Цель внутреннего контроля – обеспечение точности и достоверности результатов текущего анализа, оценка фактических величин случайных погрешностей результатов анализа и проверка соответствия их нормативам внутреннего контроля, своевременное выявление и устранение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам анализа.

4.3.2 Внутренний контроль организует руководитель лаборатории, осуществляющей наблюдения за состоянием и загрязнением почв, или сотрудник, ответственный за обеспечение качества аналитических работ.

4.3.3 Внутренний контроль качества аналитических работ включает:

- внутрилабораторный контроль качества результатов анализа;
- контроль факторов, влияющих на качество аналитических работ.

4.3.4 Внутрилабораторный контроль качества результатов анализа проводят для методик измерений с установленными показателями качества, регламентированными нормативными документами, допущенными к применению в установленном порядке.

4.3.5 Расчёт нормативов внутрилабораторного контроля основан на использовании показателей качества результатов анализа, которые должны

соответствовать показателям качества используемых в лаборатории методик измерений.

4.3.6 Оценку показателей качества результатов анализа проб почвы в конкретной лаборатории (лабораторной погрешности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, правильности) рекомендуется проводить в соответствии с РМГ 76 (приложение Б).

4.3.7 Допустимо (при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа почв при реализации методик измерений) показатели качества результатов анализа устанавливать расчётным способом (исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа при условии $|\Delta_H| = |\Delta_\varepsilon| = \Delta$) на основе следующих выражений

$$\Delta_L = 0,84 \Delta, \quad (1)$$

$$R_L = 0,84 R, \quad (2)$$

$$\sigma_{R_L} = \frac{\sigma_R}{1,2}, \quad (3)$$

$$\Delta_{сл} = 0,84 \Delta_c, \quad (4)$$

где Δ_H , Δ_ε – характеристика погрешности методики измерений (интервальная оценка);

Δ – показатель точности методики измерений (для $P = 0,95$) – значение приписанной характеристики погрешности методики измерений;

Δ_L – показатель точности результатов анализа (для $P = 0,90$) – значение характеристики погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики измерений;

P – доверительная вероятность;

R_L – предел внутрилабораторной прецизионности;

R – предел воспроизводимости;

σ_R – показатель воспроизводимости методики измерений;

σ_{R_L} – показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа;

Δ_c – показатель правильности методики измерений (для $P = 0,95$), характеристика систематической погрешности методики измерений;

$\Delta_{сл}$ – показатель правильности результатов анализа (для $P = 0,90$), характеристика систематической погрешности лаборатории.

4.4 Внешний (межлабораторный) контроль качества результатов анализа загрязняющих веществ в почве проводят с целью оценки точности результатов анализов, получаемых в лабораториях, а также проверки сопоставимости результатов анализа, полученных в разных лабораториях.

4.4.1 Внешний контроль проводится один раз в год и является обязательным для всех наблюдательных подразделений Росгидромета, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением почв.

4.4.2 Внешний контроль организует и осуществляет ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» путём рассылки ОК, подготовленных на основе СО составов почв (для контроля качества аналитических измерений содержания ТМ), СО состава пестицидов, бенз(а)пирена, нефтепродуктов (для контроля качества аналитических измерений содержания пестицидов, бенз(а)пирена, нефтепродуктов). Перечень веществ в направляемых образцах может быть расширен.

4.5 Инспекции (проверки на местах) выполняют специалисты ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» в рамках осуществления оперативного методического руководства наблюдениями за состоянием и загрязнением окружающей среды в соответствии с РД 52.04.576. Инспекции осуществляют путём плановых выездов по месту осуществления деятельности лабораторий.

4.5.1 Цель инспекций – проверка состояния аналитических работ в лабораториях, порядка ведения работниками лабораторий соответствующей документации, оказание методической помощи наблюдательным подразделениям.

4.6 В случае выявления грубых погрешностей в результатах анализа, обнаруженных в процессе внутреннего или внешнего контроля, проводится внеплановая проверка лаборатории.

5 Организация и проведение внутреннего контроля качества аналитических работ

5.1 Основные положения

5.1.1 Процедура анализа проб почвы состоит из отдельных этапов:

- отбор представительной пробы почвы;
- предварительная подготовка пробы почвы;
- извлечение вещества (аналита) из почвы, перевод вещества (аналита) в химически активную форму;
- идентификация вещества (аналита), измерение и обработка аналитического сигнала, связанного с концентрацией вещества (аналита).

Каждый из этапов вносит свой вклад в значение величины погрешности результата анализа. Поэтому качество выполнения каждого из этих этапов влияет на точность измерения, ошибка при выполнении любого из них может быть решающей.

5.1.2 Для управления качеством работ при получении результата анализа, обеспечения его достоверности, необходим контроль каждого этапа. Схема процедуры анализа проб почвы и контроля каждого из этапов процедуры приведена в приложении А.

5.1.3 Почвы неоднородны по составу. Для того, чтобы по анализируемой пробе можно было судить об объекте в целом, необходимо отобрать представительную пробу. Для получения представительной пробы отбирают точечные (единичные) пробы почвы с разных участков исследуемой территории в строгом соответствии с методикой отбора проб. Эти пробы объединяют, смешивают, измельчают, усредняют.

5.1.4 Для разрушения матрицы пробы, для устранения влияния мешающих компонентов, для очистки экстракта пробы, его концентрирования и т. д. требуется дополнительная процедура подготовки пробы (в большинстве методов анализа). Аналит из пробы, как правило, переводят в другое удобное для анализа состояние, например, в раствор, в котором определяют его содержание.

5.1.5 Погрешность стадии подготовки пробы выше, чем погрешность измерения аналитического сигнала. Поэтому при проведении внутреннего (внутрилабораторного) контроля следует обязательно учитывать стадию пробоподготовки.

5.1.6 К числу факторов, оказывающих влияние на получение качественного результата анализа и требующих периодического контроля, относятся:

- стабильность градуировочной характеристики СИ;
- качество дистиллированной воды или очищенной воды;
- качество холостых проб;
- своевременная поверка (калибровка) СИ;
- правила хранения и сроки годности экземпляров СО;
- условия и сроки хранения реактивов, растворов;
- условия и правила отбора проб, их доставки и хранения.

5.1.6.1 Процедура контроля стабильности градуировочной характеристики СИ приведена в 5.6.

5.1.6.2 При контроле качества дистиллированной воды должно быть учтено следующее:

а) дистиллированная вода, получаемая в перегонных аппаратах и применяемая в лаборатории для приготовления растворов реактивов и анализа проб, должна соответствовать требованиям ГОСТ Р 58144;

б) контролю качества на соответствие ГОСТ Р 58144 по водородному показателю (рН) и удельной электрической проводимости следует подвергать каждую партию получаемой дистиллированной воды;

в) при необходимости использования в работе лаборатории дистиллированной воды с дополнительной очисткой, её качество должно соответствовать ГОСТ Р 52501;

г) в каждой партии такой свежеперегнанной воды необходимо определять соответствие удельной электрической проводимости требованиям ГОСТ Р 52501;

д) периодичность контроля воды по остальным показателям, предусмотренным ГОСТ Р 58144 и ГОСТ Р 52501, но не указанным в перечислениях б), и г) 5.1.6.2, устанавливает лаборатория, но при этом контроль воды должен осуществляться не реже, чем раз в год. В случае, если для очистки воды используют установки с применением методов угольной фильтрации, ионного обмена или комбинацией этих методов, определять массовую концентрацию веществ, восстанавливающих KMnO_4 , или общего органического углерода воды следует не реже одного раза в месяц;

5.1.6.3 Холостые (т.е. исключаящие почву) пробы дают возможность оценить чистоту химических реактивов, лабораторной посуды и т.д. Контроль качества холостых проб следует проводить согласно соответствующим разделам используемых лабораториями методик измерений по определению содержания загрязняющих веществ в почве.

5.1.6.4 Лаборатория обязана соблюдать правила поверки СИ, аттестации ИО. Все используемые в работе СИ и ИО должны иметь действующие документы о поверке и аттестации.

5.1.6.5 СО, применяемые для построения градуировочных характеристик, контроля их стабильности, для контроля точности результатов измерений, оперативного контроля и т.д. должны соответствовать требованиям ГОСТ 8.315 и методик измерений, иметь необходимый комплект сопроводительных документов. При этом:

а) СО используют в течение срока действия экземпляра;

б) условия хранения СО должны соответствовать указанным в сопроводительных документах.

5.1.6.6 Реактивы, используемые в лабораториях, по техническим характеристикам должны соответствовать требованиям документов на методики измерений. При использовании реактивов учитывают следующее:

а) реактивы следует хранить с соблюдением требований по охране окружающей среды и безопасности в условиях, обеспечивающих стабильность реактивов в процессе хранения. При организации хранения реактивов принимают во внимание их свойства:

- 1) токсичность;
- 2) воспламеняемость;
- 3) взрывоопасность;
- 4) устойчивость к нагреву;
- 5) устойчивость к атмосферным воздействиям;
- 6) устойчивость к воздействию света;
- 7) способность реагировать с другими химическими соединениями;
- 8) способность реагировать с отдельными видами тары;
- 9) особые требования к учёту и сохранности;

б) реактивы с истёкшим гарантийным сроком хранения, реактивы, срок хранения которых не указан или качество которых вызывает сомнение, могут быть использованы только после проверки их пригодности к применению в соответствии с РМГ 59;

в) приготовление растворов, применяемых при проведении количественного химического анализа, проводится в соответствии с требованиями методик измерений, а также с учётом требований НД, устанавливающих порядок приготовления растворов;

г) сведения о приготовленных растворах регистрируются в журналах. На ёмкостях с растворами реактивов указывают наименование раствора, его концентрацию, дату приготовления и срок годности.

5.1.6.7 Лаборатория обязана соблюдать условия и правила отбора проб, их транспортировки и хранения. Отбор проб почвы для определения содержания пестицидов проводят в соответствии с РД 52.18.156,

РД 52.18.697 (приложение М), для определения содержаний ТПП – в соответствии с РД 52.18.718 (приложение Е).

При необходимости длительного хранения проб почвы следует соблюдать правила хранения, приведённые в приложении Б.

5.2 Правила проведения внутреннего контроля качества результатов анализа

5.2.1 Элементами внутреннего контроля качества результатов анализа являются:

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

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

5.2.1.2 Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

- при внедрении методики измерений;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (например: смена партии реактивов, использование СИ после ремонта);
- с каждой серией рабочих проб.

Примечание – Рекомендуемая максимальная серия 20 проб. При малой серии проб (от 4 до 6) допустимо проводить одно контрольное измерение на две серии проб.

5.2.1.3 Оперативный контроль процедуры анализа проводят на основе оценки лабораторной погрешности (неопределённости) при реализации отдельно взятой контрольной процедуры. Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа приведены в 5.3.

5.2.1.4 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа (5.4, 5.5).

5.2.1.5 Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

5.2.1.6 Контроль стабильности результатов анализа может предусматривать следующие формы:

- контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт;

- периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа.

5.2.1.7 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт является визуальным средством обнаружения динамики изменений показателей качества результатов анализа, последующего установления причин этого изменения и оперативного управления качеством анализа.

5.2.1.8 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт целесообразно применять в лабораториях, выполняющих анализ большого количества проб. Для лабораторий, выполняющих анализ проб эпизодически (1–2 раза в год) и (или) небольшими партиями (по 5–10 проб), данный вид контроля не проводится.

5.2.1.9 Основные процедуры при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт и оценки на основе получаемой информации показателей качества результатов анализа приведены в 5.4.

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

является средством проверки качества результатов анализа на основе фиксированного, как правило, небольшого числа контрольных измерений. Этот вид контроля даёт статистическую оценку характеристик систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности.

5.2.1.11 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа применяют при многообразии определяемых компонентов в лаборатории, эпизодичности контроля объектов, отсутствии стабильных во времени и по составу проб.

5.2.1.12 Контролируемый период может быть определён планами-графиками, периодом времени, необходимым для анализа партии рабочих проб, подлежащей оценке по результатам контроля.

5.2.1.13 Процедуры контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа приведены в 5.5.

5.2.2 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- СО по ГОСТ 8.315 или АС по РМГ 60;
- ОК, приготовленные в соответствии с приложением В;
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава (стабильные, как минимум, на

время получения результатов контрольных измерений для формирования контрольной процедуры, при этом массовая доля контролируемого компонента в пробе должна быть выше нижней границы диапазона методики измерений).

5.2.3 В рамках внутрилабораторного контроля каждый оператор должен выполнить необходимое количество контрольных измерений в соответствии с утверждённым планом, но не менее 3–4 процедур контроля в квартал. Результаты внутреннего контроля оформляют в виде таблиц Г.1–Г.4 (приложение Г).

5.2.4 В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают:

- при контроле внутрилабораторной прецизионности – выполнение основного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы (включая пробоподготовку) в условиях внутрилабораторной прецизионности;
- при контроле точности результатов анализа – выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля: ОК; рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой (процедура внесения добавки приведена в приложении В); рабочей пробы, проанализированной с использованием разных навесок (аликвот).

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

Результат контрольной процедуры сравнивают с соответствующим нормативом контроля (см. 5.3).

5.2.6 Организация и проведение работ по внутреннему контролю подлежат планированию и включению в перечень плановых работ лаборатории.

5.2.7 При планировании работ по внутреннему контролю результатов анализа разрабатывают и утверждают в порядке, определённом в лаборатории, план-график внутреннего контроля.

5.2.7.1 План-график внутреннего контроля должен отражать:

- используемые в лаборатории методики измерений;
- принятые алгоритмы проведения контрольных процедур по каждой методике анализа;
- периодичность контроля;
- используемые средства контроля.

5.2.7.2 План-график внутреннего контроля целесообразно составлять ежегодно. Форма и пример плана-графика внутреннего контроля приведены в приложении Д.

5.2.8 Внутренний контроль качества результатов анализа проводят по всем методикам измерений, используемым в лаборатории.

5.2.9 Если методикой измерений предусмотрено определение одновременно нескольких компонентов с использованием одного СИ, допустимо проведение внутреннего контроля качества результатов анализа применительно к одному-двум выбранным компонентам.

5.2.9.1 Компоненты, по которым будет вестись контроль качества результатов анализа, выбирают с учётом следующих параметров:

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

5.2.9.2 При планировании работ по организации контроля для случая, указанного в 5.2.9, целесообразна периодическая смена контролируемых компонентов.

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

5.2.11 Результаты оперативного контроля, контроля стабильности результатов анализа и выводы по результатам контроля отражают в соответствии с правилами, принятыми в лаборатории.

5.3 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

5.3.1 Схема проведения оперативного контроля

5.3.1.1 Оперативный контроль процедуры анализа предусматривает:

- выбор контрольной процедуры (если алгоритм оперативного контроля процедуры анализа не установлен НД на методику измерений или приведённый в методике измерений алгоритм контроля не рационально использовать по каким-либо причинам);

- реализацию контрольной процедуры;
- расчёт результата контрольной процедуры;
- расчёт (установление) норматива контроля;
- сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля, принятие решений по результатам контроля.

5.3.1.2 Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением ОК, метода добавок, метода варьирования навески, метод повторного анализа идентичных рабочих проб (при проверке внутрилабораторной прецизионности).

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

5.3.2.1 ОК должны быть адекватны анализируемым пробам (возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность

(неопределённость). Погрешность (неопределённость) аттестованного значения ОК – не более одной трети от значения показателя точности результатов анализа.

5.3.2.2 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения¹⁾ аттестованной характеристики образца для контроля \bar{X} и сравнивают его с аттестованным значением C .

5.3.2.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X} - C. \quad (5)$$

5.3.2.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_l, \quad (6)$$

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

5.3.2.5 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля.

5.3.2.6 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (7)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению. При выяснении причины рассматриваются и оцениваются все стадии анализа (экстракция, концентрирование, очистка, измерение и пр.).

5.3.2.7 Пример оперативного контроля процедуры анализа с применением ОК приведён в Е.1 (приложение Е).

¹⁾ За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику измерений и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.3.6.

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

5.3.3.1 При применении метода добавок погрешности (неопределённости), обусловленные операциями введения добавок, а также погрешности (неопределённости) СИ, используемых для введения добавок, не являются статистически значимой частью погрешности (неопределённости) результатов измерений содержания компонента²⁾.

5.3.3.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений³⁾ содержания определяемого компонента в рабочей пробе – \bar{X} и в рабочей пробе с внесённой известной добавкой – \bar{X}' .

Значение добавки C_d удовлетворяет условию

$$C_d > \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,(\bar{X}+C_d)}, \quad (8)$$

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

²⁾ Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (на уровне предела обнаружения методики измерений), то введение в рабочую пробу добавки C_d , соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве ОК с аттестованным значением C_d и использовать алгоритм контроля по 5.3.2 ($K_k = \bar{X} - C_d$; $K = \Delta_{C_d}$, где \bar{X} – результат анализа пробы с добавкой, Δ_{C_d} – значение интервальной оценки показателя точности результатов анализа, соответствующее значению добавки).

³⁾ За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику измерений и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.3.6.

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой, то значения добавки могут быть установлены с учётом рекомендаций таблицы 1.

Таблица 1 – Рекомендуемые значения добавки в зависимости от показателя точности результатов анализа⁴⁾

Показатель точности результатов анализа, интервальная оценка δ_L , %	Значение добавки, % от содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки), не менее
10	22
20	50
30	86
40	130
50	200

5.3.3.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d. \quad (9)$$

5.3.3.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{L,\bar{X}'}^2 + \Delta_{L,\bar{X}}^2}, \quad (10)$$

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

⁴⁾ При $\delta_L > 50$ % метод контроля не рекомендуется к применению.

Примечание - В частном случае, если, $\Delta_{L,\bar{X}} = \Delta_{L,\bar{X}_d} = \Delta_L$,

$$K = \Delta_L \sqrt{2} = 1,41\Delta_L. \quad (11)$$

5.3.3.5 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля и принимают решение в соответствии с 5.3.2.6.

5.3.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода варьирования навески⁵⁾

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

Примечание – Метод может быть применён в случае варьирования объёма пробы, при этом предъявляют аналогичные требования к отношению объёма пробы и изменённого объёма пробы.

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

Коэффициент изменения навески η рассчитывают по формуле

$$\eta = m_{\text{проб}} / m'_{\text{проб}}. \quad (12)$$

⁵⁾ Приведённый алгоритм не относится к результатам измерений, выраженным в единицах массы, количества вещества.

Значение коэффициента изменения навески η удовлетворяет условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > \left(\Delta_{\eta, \bar{X}} + \Delta_{\eta, \frac{\bar{X}}{\eta}} \right), \quad (13)$$

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

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и пробе с содержанием компонента $-\frac{\bar{X}}{\eta}$, то значения коэффициента изменения навески η могут быть установлены с учётом рекомендаций таблицы 2.

Таблица 2 – Рекомендуемые значения коэффициента изменения навески в зависимости от показателя точности результатов анализа⁶⁾

Показатель точности результатов анализа, интервальная оценка δ_{η} , %	Коэффициент изменения навески, η не менее
20	1,5
30	1,9
40	2,3
50	3

5.3.4.3 Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле

$$K_K = \bar{X}' - \bar{X}, \quad (14)$$

⁶⁾ При $\delta_{\eta} > 50$ % метод контроля не рекомендуется к применению.

где \bar{X}' – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе с изменённой навеской;

\bar{X} – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе.

5.3.4.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\bar{X}'}^2 + \Delta_{л,\bar{X}}^2}, \quad (15)$$

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

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

$$K = 1,41\Delta_{л,\bar{X}}. \quad (16)$$

5.3.4.5 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля и принимают решение в соответствии с 5.3.2.6.

5.3.5 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

5.3.5.1 При применении данного алгоритма контроля результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности, варьируя все факторы (время проведения анализа, средство измерений, лабораторную посуду и т.п.), изменяющиеся в лаборатории при проведении анализа.

5.3.5.2 При реализации контрольной процедуры получают два результата контрольных измерений⁷⁾ \bar{X}_1 и \bar{X}_2 одной и той же пробы (или ОК) в условиях внутрилабораторной прецизионности.

5.3.5.3 Рассчитывают результат контрольной процедуры R_k по формуле

$$R_k = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2|. \quad (17)$$

5.3.5.4 Норматив контроля (предел внутрилабораторной прецизионности R_L) может быть рассчитан по формуле

$$R_L = Q(0,95,2)\sigma_{R_L} = 2,77\sigma_{R_L}, \quad (18)$$

где σ_{R_L} – значение точечной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднеарифметическое значение \bar{X} ($\bar{X} = (\bar{X}_1 + \bar{X}_2)/2$) результатов контрольных измерений \bar{X}_1 и \bar{X}_2 , используемых для получения результата контрольной процедуры R_k .

5.3.5.5 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля.

5.3.5.6 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$R_k \leq R_L, \quad (19)$$

внутрилабораторную прецизионность результатов анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (19) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие

⁷⁾ За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены нормативным документом на методику измерений и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.3.6.

к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

5.3.6 Получение результатов контрольных измерений при оперативном контроле процедуры анализа

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

5.3.6.2 При реализации алгоритмов оперативного контроля процедуры анализа по 5.3.2–5.3.5 контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов контрольных измерений, получаемых в соответствии с методикой измерений.

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

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

$$r_k = X_{max} - X_{min} \leq r_n. \quad (20)$$

5.3.6.5 Предел повторяемости, если он не установлен в методике измерений, может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q(P, n) \sigma_r, \quad (21)$$

где $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа контрольных определений n и доверительной вероятности P . Значения коэффициента для доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 3;

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

Таблица 3 – Значения коэффициента $Q(P, n)$ для доверительной вероятности $P = 0,95$

n	$Q(P, n)$
2	2,77
3	3,31
4	3,63
5	3,86
6	4,03

5.3.6.6 Если условие по 5.3.6.4 не выполнено, процедуру контроля по 5.3.6.3–5.3.6.5 повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

5.3.8 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в таблицах Г.1–Г.4 (приложение Г) (применительно к реализуемым контрольным процедурам).

5.4 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

5.4.1 Общие положения

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

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

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

а) необходимое число контрольных процедур для достоверной оценки каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа (с учётом принятых значений неопределённости оценок этих показателей⁸⁾ согласно РМГ 76 (приложения И, К);

б) временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур (далее – временной диапазон), устанавливаемый с учётом:

- длительности процесса выполнения анализа;
- стоимости анализа;
- взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб, анализируемых за определённый период времени.

⁸⁾ Оценку контролируемого показателя качества считают достоверной, если неопределённость этой оценки не превышает 0,33.

Примечания

1 При установлении временного диапазона могут быть использованы рекомендации по выбору числа контрольных процедур, реализуемых в течение месяца, в зависимости от объёма анализируемых проб (в соответствии с таблицей 4).

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

Таблица 4 – Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

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

5.4.1.4 Для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и контроля точности рекомендуется использовать контрольные карты Шухарта.

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

5.4.1.6 При контроле стабильности с использованием контрольных карт в течение временного диапазона в соответствии с выбранным

алгоритмом проведения контрольных процедур выполняют контрольные измерения.

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

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

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

- выбирают алгоритмы проведения контрольных процедур (контроль точности – с применением ОК, метода добавок, метода варьирования навески, контроль внутрилабораторной прецизионности и контроль повторяемости – с использованием ОК или рабочих проб);

- рассчитывают значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в зависимости от выбранного алгоритма проведения контрольных процедур);

- наносят на контрольную карту значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в виде горизонтальных линий);

- в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур получают результаты контрольных измерений и формируют контрольные процедуры (согласно 5.4.5);

- рассчитывают результаты контрольных процедур и в точке, соответствующей номеру контрольной процедуры, наносят их значения на контрольную карту;

- проводят анализ контрольных карт и, при необходимости, корректирующие или предупреждающие действия.

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

5.4.1.9 Контрольные карты Шухарта допустимо строить в единицах измеряемых содержаний, в приведённых величинах, в относительных величинах.

Контрольные карты Шухарта в единицах измеряемых содержаний строят:

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

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

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

Примечания

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

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

Используемое для установления значений показателей качества число контрольных процедур должно быть не менее необходимого (см. 5.4.1.3) для достоверной оценки соответствующих показателей. При этом оценке показателей должен предшествовать анализ полученных

данных. Не рекомендуется использование результатов контрольных процедур, выходящих за пределы действия.

5.4.2 Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний

5.4.2.1 Контрольные карты допустимо строить в привязке:

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

- к началу и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатели качества результатов анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб)⁹⁾. В этом случае, при использовании в качестве средств контроля рабочих проб, определяют поддиапазоны, для которых устанавливают постоянные значения (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

5.4.2.2 Если показатели качества результатов анализа установлены согласно 4.3.7 на основе показателей качества методики измерений, то на этапе внедрения процедуры контроля построение контрольных карт проводят:

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

⁹⁾ В этой ситуации целесообразно построение контрольных карт в относительных величинах.

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

5.4.2.3 При построении контрольной карты значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур рассчитывают: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности – в соответствии с РМГ 76 (таблица 6, графа 2); при контроле точности – в соответствии с РМГ 76 (таблица 7, графа 2)¹⁰⁾.

5.4.3 Построение контрольной карты Шухарта в приведённых величинах

5.4.3.1 Контрольную карту строят для всего диапазона анализа рабочих проб.

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

¹⁰⁾ Модуль значений пределов предупреждения при контроле точности равен значению соответствующего норматива оперативного контроля точности процедуры анализа.

Примечание – Допустимо построение одной контрольной карты для контроля точности с использованием различных алгоритмов контроля (по 5.4.1.8). При этом результаты контрольных процедур нормируют в единицах пределов предупреждения для соответствующих алгоритмов контроля.

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

5.4.3.4 При построении контрольной карты расчёт значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности – в соответствии с РМГ 76 (таблица 6, графа 3); при контроле точности – в соответствии с РМГ 76 (таблица 7, графа 3).

5.4.4 Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах

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

Примечания

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

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

5.4.4.2 Значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур рассчитывают, используя их значения в приведённых величинах в соответствии с РМГ 76 (таблицы 6 и 7, графа 3), умноженные на значения контролируемого показателя качества (точности, внутрилабораторной прецизионности, повторяемости) в относительных единицах.

5.4.4.3 При построении контрольной карты расчёт значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности – в соответствии с РМГ 76 (таблица 6, графа 4); при контроле точности – в соответствии с РМГ 76 (таблица 7, графа 4).

5.4.4.4 Примеры построения контрольных карт Шухарта приведены в приложении Е.

5.4.4.5 Динамику изменения стабильности процесса анализа отслеживают на основе регулярного анализа данных контрольных карт Шухарта в соответствии с 5.4.6.

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

5.4.5 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт

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

5.4.5.2 При реализации контрольной процедуры проводят в соответствии с НД на методику анализа n контрольных определений, необходимых для получения результата контрольного измерения. Если методикой

анализа не предусмотрены параллельные определения, для формирования контрольной процедуры ограничиваются проведением в условиях повторяемости двух контрольных определений.

5.4.5.3 Результат контрольной процедуры r_k в единицах измеряемых содержаний рассчитывают по формуле

$$r_k = X_{max} - X_{min}, \quad (22)$$

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

Расчёт результатов контрольных процедур $r_{k,0}$ ($r'_{k,0}$) при построении контрольной карты в приведённых величинах (в относительных величинах) выполняют в соответствии с РМГ 76 (таблица 6, графа 3, графа 4).

5.4.5.4 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности – в соответствии с 5.3.5.

Расчёт результатов контрольных процедур R_k ($R_{k,0}$, $R'_{k,0}$) при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний (в приведённых величинах, в относительных величинах) выполняют в соответствии с РМГ 76 (таблица 6; графа 2, графа 3, графа 4 соответственно).

5.4.5.5 Алгоритмы проведения контрольных процедур для контроля точности – в соответствии с 5.3.2.

Расчёт результатов контрольных процедур K_k ($K_{k,0}$, $K'_{k,0}$) при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний (в приведённых величинах, в относительных величинах) выполняют в соответствии с РМГ 76 (таблица 7; графа 2, графа 3, графа 4 соответственно).

5.4.6 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация

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

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

а) одна точка вышла за предел действия;

б) девять точек подряд находятся выше средней линии;

в) шесть возрастающих точек подряд¹¹⁾;

г) две из трёх последовательных точек находятся выше предела предупреждения;

д) четыре из пяти последовательных точек находятся выше половинной границы зоны предупреждения (т.е. четыре из пяти последовательных

результатов контрольных процедур превышают значение $r_{cp} + \frac{r_{пр} - r_{cp}}{2}$ при

контроле повторяемости, значение $R_{cp} + \frac{R_{пр} - R_{cp}}{2}$ – при контроле внутрилабораторной прецизионности).

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

¹¹⁾ При построении контрольной карты с использованием одного и того же ОК (пробы).

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

- а) одна точка вышла за пределы действия;
- б) девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
- в) шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
- г) две из трёх последовательных точек вышли за пределы предупреждения;

д) четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы верхней или нижней зоны предупреждения (т.е. значения четырёх из пяти последовательных результатов контрольных процедур больше $\frac{K_{пр}}{2}$ или меньше $-\frac{K_{пр}}{2}$);

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

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

5.4.6.4 При появлении одной из перечисленных в 5.4.6.2 или 5.4.6.3 ситуаций необходимо выяснить причины возникшей ситуации, приостановить процесс анализа (при необходимости) и провести корректирующие или предупреждающие действия.

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

5.5.1 Общие положения

5.5.1.1 Данная форма контроля предусматривает проведение фиксированного числа ($L \geq 5$) процедур анализа в течение контролируемого периода времени, расчёт статистических оценок показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа, проверку их соответствия значениям показателей качества результатов анализа, установленным при реализации методики в лаборатории.

5.5.1.2 Периодическая проверка подконтрольности процедуры может быть организована с применением ОК, метода добавок, метода варьирования навески.

5.5.2 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образца для контроля

5.5.2.1 Образцы для контроля готовят в соответствии с приложением В.

5.5.2.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений¹²⁾ ОК.

¹²⁾ За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику измерений и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.3.6.

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

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{I=1}^L \overline{X}_I}{L}, \quad (23)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{I=1}^L (\overline{X}_I - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}}, \quad (24)$$

$$\theta'_{\text{л}} = \overline{\overline{X}} - C, \quad (25)$$

где \overline{X}_I – I -й результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в ОК, $I = 1, \dots, L$.

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

$$K_{\text{вп}} = \mu(f)\sigma_{R_{\text{л}}}, \quad (26)$$

где $f = L - 1$,

$\mu(f)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (см. таблицу 5);

$\sigma_{R_{\text{л}}}$ – значение СКО (точечной оценки показателя) внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в ОК.

Таблица 5 – Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки¹³⁾, для доверительной вероятности $P = 0,95$

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

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

$$K_{\pi} = \sqrt{\frac{(t_{\text{табл}}(f) \cdot S_x)^2}{L} + \Delta_{C_{\pi}}^2}, \quad (27)$$

где $t_{\text{табл}}(f)$ – квантиль t -распределения Стьюдента (см. РМГ 76, таблица Г.2 приложения Г);

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

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

$$S_x \leq K_{\text{ВП}} \text{ и } |\theta'_L| \leq K_{\pi}. \quad (28)$$

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

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

¹³⁾ Установлен с применением распределения χ^2 .

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

5.5.3.1 Эксперимент проводят при выполнении условий 5.3.3.1. Значение добавки должно соответствовать требованиям 5.3.3.2.

5.5.3.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода 2 L результатов контрольных измерений¹⁴⁾: по L результатов контрольных измерений пробы и пробы с добавкой определяемого компонента ($L \geq 5$). Результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

5.5.3.3 Рассчитывают среднеарифметическое значение результатов контрольных измерений \bar{X} и \bar{X}' содержания компонента в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно, СКО результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе S_x , в пробе с добавкой S_x^d и оценку смещения $\theta'_л$ (значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и значением добавки C_d) по формулам:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}_l}{L}, \quad (29)$$

$$\bar{X}' = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}'_l}{L}, \quad (30)$$

¹⁴⁾ За результат контрольного измерения принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в том случае, если они предусмотрены НД на методику измерений и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.3.6.

$$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\bar{X}_l - \bar{\bar{X}})^2}{L-1}}, \quad (31)$$

$$S_X^D = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\bar{X}'_l - \bar{\bar{X}}')^2}{L-1}}, \quad (32)$$

$$\theta'_l = \bar{\bar{X}}' - \bar{\bar{X}} - C_D, \quad (33)$$

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

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

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

$$K_{ВП} = \mu(f) \sigma_{RP,1}, \quad (34)$$

$$K_{ВП}^D = \mu(f) \sigma_{RP,2}, \quad (35)$$

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

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

$\mu(f)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (см. таблицу 5);

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

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

$$K_{\Gamma} = \sqrt{\frac{(t_{\text{табл}}(f) \cdot S_x)^2}{L} + (\Delta_{C_{\Gamma,1}})^2 + \frac{(t_{\text{табл}}(f) \cdot S_x^D)^2}{L} + (\Delta_{C_{\Gamma,2}})^2}, \quad (36)$$

где $t(f)$ – квантиль t -распределения Стьюдента (см. РМГ 76, таблица Г.2 приложения Г);

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

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

$$S_x \leq K_{\text{ВП}}, \quad (37)$$

$$S_x^D \leq K_{\text{ВП}}^D, \quad (38)$$

$$|\theta'_L| \leq K_{\Gamma}. \quad (39)$$

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

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

5.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

5.6.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят для каждой установленной градуировочной зависимости по применяемой методике.

5.6.2 Средствами контроля являются СО, градуировочные растворы, приготовленные на основе СО, АС, чистых химических веществ с известным (сертифицированным) содержанием основного вещества, ОК, приготовленные согласно приложению В.

Если периодичность контроля не установлена в методике измерений, то она устанавливается на основании опыта работы лаборатории с используемым ею СИ.

5.6.3 В случае применения СИ, установленные характеристики которого могут изменяться в течение короткого интервала времени, стабильность градуировочной характеристики контролируют перед каждой (очередной) серией измерений не позднее установленного интервала времени.

5.6.4 Если лаборатория выполняет определения содержания конкретного показателя периодически (например, два-три раза в год), то рекомендуется стабильность градуировочной характеристики контролировать перед каждой серией измерений содержания этого показателя.

5.6.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят также при смене реактивов, оборудования, персонала если известно, что при этом метрологические характеристики применяемого СИ могут меняться.

5.6.6 Стабильность градуировочной характеристики контролируют:

- с использованием двух средств 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 равноудаленно находятся от середины диапазона градуировки;

- с использованием трёх и более средств контроля, позволяющих контролировать точки градуировки вблизи её 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.

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

5.6.8 Если в лаборатории применяют методику определения содержания сразу нескольких (более трёх) показателей состава в одной пробе с использованием одного СИ (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.

5.6.9 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед серией измерений поступивших в лабораторию проб, используя градуировочные растворы или ОК. По результатам измерений рассчитывают отклонение измеренного содержания показателя от известного его значения в средстве контроля и сравнивают с нормативом контроля

$$|C - X| \leq K, \quad (40)$$

где C – аттестованное значение измеряемого компонента в градуировочном растворе или ОК;

X – результат контрольного измерения показателя (компонента);

K – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, значения которого:

а) приведены в методике измерений;

б) при отсутствии норматива в методике измерений его принимают равным от $0,7\Delta$ до $0,3\Delta$ (от $0,7U$ до $0,3U$)

в)
$$K = \sigma_R, \quad (41)$$

где Δ – приписанная в аттестованной методике измерений характеристика погрешности – границы интервала, в котором погрешность находится с заданной доверительной вероятностью;

U – расширенная неопределённость;

σ_R – значение показателя воспроизводимости методики измерений, соответствующее содержанию аттестованного значения измеряемого компонента в образце для градуировки.

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

5.6.10 Если у используемого в качестве средства контроля СО погрешность аттестованного значения содержания показателя сравнима по значению со значением Δ_{CO} (приблизительно равна от $0,7\Delta$ до $0,3\Delta$, например, СО почв), то при контроле стабильности градуировочной характеристики необходимо:

а) либо учитывать погрешность аттестованного значения СО;

б) либо осуществлять контроль стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности результатов анализа именно этого СО.

5.6.11 Результаты контроля стабильности градуировочной характеристики заносят в журнал, принятый в лаборатории.

5.7 Представление информации о внутрилабораторном контроле

Сведения о внутрилабораторном контроле представляются в ФГБУ «НПО «Тайфун» ежегодно в срок до 15 декабря на бумажных носителях. Лаборатории присылают следующие документы:

- таблицу с информационными данными, заполненными по РД 52.18.718 (приложение К, таблицы К.1, К.2);
- анкету технической оснащённости по форме, приведённой в РД 52.18.718 (приложение К, таблица К.3);
- таблицы с результатами внутрилабораторного контроля, оформленными в соответствии с приложениями Г, Ж;
- сведения о датах проведения проверки стабильности (линейности) градуировочной характеристики;
- сведения о выполнении графика внутрилабораторного контроля;
- сведения о проведении и оценке результативности корректирующих мероприятий.

Дополнительно документы высылаются в электронном виде.

6 Организация и проведение внешнего контроля

6.1 Внешний контроль проводится в рамках методического руководства наблюдениями за состоянием и загрязнением окружающей среды с целью обеспечения единства измерений, требуемой точности, достоверности, репрезентативности и стандарта качества результатов наблюдений,

получаемых в наблюдательных подразделениях ГНС Росгидромета, их сопоставимости как между собой, так и с результатами наблюдений, осуществляемых другими государствами.

6.2 Участие во внешнем контроле является обязательным для всех наблюдательных подразделений ГНС, осуществляющих анализ почв на содержание загрязняющих веществ.

6.3 Внешний контроль организует и осуществляет ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» путём рассылки ОК почвы, подготовленных на основе СО составов почв (для контроля качества аналитических измерений содержания ТМ), СО состава пестицидов, бенз(а)пирена, нефтепродуктов (для контроля качества аналитических измерений содержания пестицидов, бенз(а)пирена, нефтепродуктов).

6.4 ОК готовят в соответствии с приложением В и направляют их раз в год в наблюдательные подразделения ГНС: по 1–2 ОК (для пестицидов, бенз(а)пирена, нефтепродуктов), по пять ОК почв (для ТМ).

6.5 Содержание контролируемых показателей (веществ, элементов) в разных комплектах может составлять от 0,1–1 ПДК до 5–10 ПДК.

6.6 Ответственность за анализ ОК в рамках внешнего контроля, оформление соответствующих документов их отправку в ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» возлагается на руководителя лаборатории (центра).

6.7 Анализ ОК выполняют в течение месяца со дня получения образцов, если в сопроводительных документах к ОК не указан другой срок. ОК хранят в наблюдательном подразделении в течение срока хранения, указанного в приложении Б. Все действия, производимые с ОК, начиная от получения проб до выдачи результатов анализа, должны быть зафиксированы в рабочих журналах исполнителей.

6.8 Результаты анализа ОК, полученные в наблюдательных подразделениях ГНС, оформляются в виде таблицы И.1 (приложение И), и направляются в ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» (допускается оформлять результаты анализа в виде протоколов КХА). В сопроводительной

документации контролируемая лаборатория сообщает сведения о методах экстракции, очистки экстрактов, концентрировании, идентификации и количественного определения пестицидов. Эти данные важны для получения сопоставимых результатов.

6.9 В ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун» проводится оценка качества полученных лабораториями результатов анализа согласно приложению К.

6.10 После оценки качества анализа ОК подготавливаются заключения о результатах внешнего контроля и достоверности результатов измерений в наблюдательных подразделениях ГНС. Результаты внешнего контроля направляются в наблюдательные подразделения ГНС вместе с таблицей аттестованных значений массовых долей контролируемых показателей в почвах ОК.

6.11 В случае признания результатов измерений неудовлетворительными, причина должна быть установлена в лаборатории и устранена. План корректирующих мероприятий и отчет об устранении несоответствий должны быть представлены в ФГБУ «НПО «Тайфун».

7 Проведение инспекций

7.1 Согласно РД 52.04.576 методическое руководство включает в себя комплекс мероприятий по следующим основным направлениям:

- стандартизация требований ко всем видам наблюдений и работ в области гидрометеорологии и мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды, контроль за их соответствием документам Росгидромета, регламентирующим деятельность ГНС;

- контроль за техническим оснащением наблюдений СИ, реализующими установленные требования;

- метрологическое обеспечение измерений с передачей единиц измерений от эталонов до рабочих СИ;

- методическое обеспечение выполнения наблюдений (измерений) всех видов, а также осуществления мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды.

7.2 Методическое руководство наблюдениями осуществляется на разных уровнях организациями Росгидромета и условно подразделяется на две группы:

- научно-методическое обеспечение;
- оперативное методическое руководство ГНС.

7.3 Оперативное методическое руководство ГНС осуществляется научно-исследовательскими учреждениями Росгидромета и УГМС и включает:

- введение новых и переработанных НД;
- метрологический надзор за состоянием СИ на ГНС;
- регулярный контроль и анализ оперативной и режимной информации по результатам наблюдений;
- организацию контроля качества расходных материалов и химикатов;
- оказание методической помощи УГМС и ОНС при проведении претензионно-исковой работы;
- подготовку и направление на ГНС заключений, обзоров, методических указаний и рекомендаций по разделам наблюдений и работ;
- инспекции (проверки на местах) деятельности УГМС, его центров, служб, ОНС;
- проведение совещаний, семинаров, курсов переподготовки и повышения квалификации, стажировок.

7.4 Инспекции (проверки на местах) деятельности УГМС, его центров, служб, ОНС, осуществляемые ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун», включают проверку:

- обеспеченности (наличие и состояние) нормативно-технической документацией, регламентирующей порядок отбора проб и методы анализа почв на содержание пестицидов и ТПП;

- обеспеченности (наличие и состояние) помещениями;
- обеспеченности оборудованием: наличие приборов и оборудования, их соответствие требованиям нормативно-технической документации, правильность настройки, построения градуировочных графиков, соблюдение правил эксплуатации приборов и оборудования, техники безопасности, наличие графика проверки приборов, свидетельств о поверке;
- обеспеченности персоналом (кадровый состав, образование, опыт работы, навыки и компетентность в части владения методиками измерений);
- состава программы наблюдений за состоянием и загрязнением почв;
- состояния аналитических работ (отчёт за предыдущий год, план работ на текущий год, ведение журналов регистрации поступающих в лабораторию, ведение рабочих журналов, в том числе журналов приготовления градуировочных и вспомогательных растворов, правильность приготовления основных и рабочих растворов ТПП, пестицидов и реактивов, техника выполнения всех операций анализа проб почв, контроль качества анализов, расчёты и оформление результатов);
- состояния внутреннего контроля качества анализов (план-график контроля, журналы, способы приготовления ОК или их наличие, систематическое проведение, значения систематических и случайных погрешностей, меры для устранения имеющихся грубых ошибок, выявленных в результате контроля);
- сведений о результатах внешнего контроля, актах проверок (проведённых ФГБУ «НПО «Тайфун» или другими организациями).

7.5 Для выявления причин грубых ошибок, допущенных в процессе внешнего или внутреннего контроля, проводят дополнительный внутренний контроль с использованием ОК, приготовленных в лаборатории.

7.6 В случае наличия грубых погрешностей ($\Delta \geq 3\sigma$), практически исключающих достоверность результатов анализа, инспектирующий имеет

право запретить выдачу результатов контроля загрязнения объектов окружающей среды на срок, необходимый для их устранения, а также оценить степень достоверности ранее полученных результатов и правомочность включения их в отчётные материалы наблюдательного подразделения (справка, отчёт).

7.7 Для установления факта устранения причин грубых погрешностей в наблюдательном подразделении проводится внеочередной контроль со стороны ФГБУ «Тайфун».

7.8 Результаты инспекционного контроля оформляют в виде акта с выводами о состоянии наблюдений и работ в инспектируемом наблюдательном подразделении Росгидромета, который готовят в трёх экземплярах (один экземпляр остаётся в инспектируемом подразделении, один направляется в Управление мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ Росгидромета, один хранится в ФГБУ «НПО «Тайфун»).

Приложение А

(справочное)

**Схема процедуры анализа проб почвы и контроля
каждого из этапов процедуры для получения
достоверного результата**

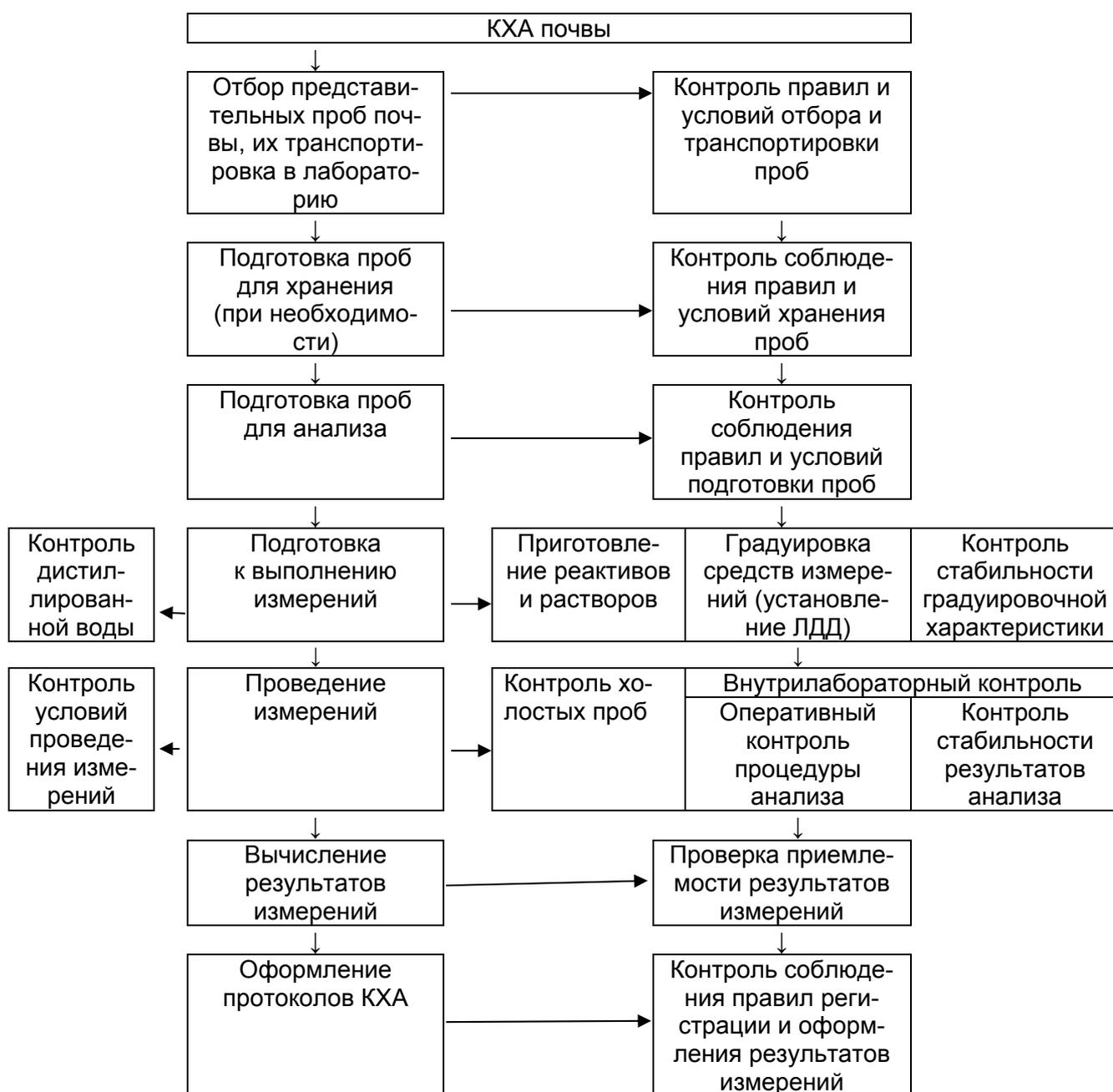


Рисунок А.1 – Схема процедуры анализа проб почвы и контроля каждого из этапов процедуры для получения достоверного результата

Приложение Б (обязательное)

Правила хранения почвенных проб

Б.1 При осуществлении контроля за содержанием загрязняющих веществ в почве проведение анализа всех отобранных проб в кратчайшие сроки не всегда возможно. В этом случае возникает необходимость в достаточно длительном (до нескольких месяцев) хранении проб.

Б.2 При хранении проб в почве возможно протекание физических, химических и микробиологических процессов, которые могут привести к снижению содержания загрязняющих веществ в пробах и искажению картины фактического загрязнения почв и других объектов окружающей среды. Чтобы избежать этого, необходимо иметь данные о влиянии условий хранения проб на изменение содержания в них загрязняющих веществ. Для этого в местах хранения рабочих проб (то есть проб, отобранных на участках исследуемых территорий) закладывают почвенные пробы сравнения (ПС-почвы) с известным количеством контролируемого загрязняющего вещества (внесённым или определённым ранее в процессе анализа полевых проб).

Б.3 На длительное хранение (более трёх месяцев) могут закладываться почвенные пробы, в которых предполагается наличие загрязняющих веществ. Пробы хранят в воздушно-сухом состоянии в матерчатой, бумажной, картонной или деревянной таре в затемнённых помещениях с температурой воздуха не выше 25 °С. По возможности для этих целей используют специальные холодильные установки или «холодные» комнаты.

Б.4 ПС-почвы готовят аналогично ОК (см. приложение В). Для приготовления используют почву того же типа, которая представлена в полевых пробах. ПС-почвы готовят таким образом, чтобы содержание контролируемого загрязняющего вещества в них было равным 0,25 ПДК и 1,0 ПДК. ПС-почвы с содержанием загрязняющего вещества 0,25 ПДК и 1,0 ПДК берут в двухкратной повторности. Таким образом, для каждого типа почвы (каждого загрязняющего вещества) и в каждом месте хранения рабочих проб закладывают по 4 шт. ПС-почвы. Количество этих партий (по 4 шт. ПС-почвы) зависит от срока хранения отдельных партий целевых проб. Так, если предполагается анализ трёх партий полевых проб с интервалом в один месяц (т.е. первая партия хранится один месяц, вторая – два месяца, третья – три месяца), то на хранение закладывают 12 шт. ПС-почвы (три партии по 4 шт. ПС-почвы).

Б.5 ПС-почвы готовят за 7–10 дней до массовой закладки рабочих проб почвы на хранение. Анализ ПС-почвы и рабочих проб почвы проводят по одинаковой методике. Содержание контролируемого загрязняющего вещества в ПС-почвы определяют дважды: в день (дни) закладки рабочих проб (C_1) и одновременно с проведением анализа партии проб (C_2).

Б.6 Коэффициент учёта условий хранения проб K_y находят по формуле

$$K_y = C_1/C_2, \quad (\text{Б.1})$$

где C_1 – массовая доля загрязняющего вещества, например пестицида, в пробе почвы, определённая в день закладки проб на хранение;

C_2 – массовая доля загрязняющего вещества в пробе почвы, определённая в день проведения анализа проб после периода хранения.

K_y рассчитывают для ПС-почвы для каждого места хранения рабочих проб почвы и каждого наименования контролируемого загрязняющего вещества.

Б.7 Данные анализа проб почвы, хранившихся совместно с ПС-почвы, умножают на K_y , полученный для соответствующего содержания загрязняющего вещества в ПС-почвы. Полученные значения K_y приводят в отчётных документах.

Приложение В (обязательное)

Приготовление образцов для контроля

В.1 Приготовление ОК с естественным (фоновым) содержанием пестицидов

В.1.1 ОК с естественным (фоновым) содержанием пестицидов готовят на типичных почвах, характерных по агрохимическим свойствам для данного региона.

В.1.2 Почвенный материал для приготовления ОК с естественным содержанием пестицидов отбирают с сельхозугодий обследуемых областей в предшествующий приготовлению ОК год в количестве, необходимом для приготовления ОК для проведения всех процедур внутрилабораторного контроля (с учётом количества процедур контроля в год, анализа в 3–4 повторностях, перечня контролируемых пестицидов, величины навески в зависимости от метода анализа).

В.1.3 Почвенный материал для приготовления ОК отбирают из пахотного горизонта почвы с заведомо не загрязнённых (фоновых) участков, т.е. не подвергавшихся последние 5 лет обработке стойкими хлорорганическими и симм-триазиновыми пестицидами.

В.1.4 Перед отбором всей массы почвенного материала с выбранного участка отбирают 2–3 пробы почвы, в которых определяют содержание пестицидов. Если уровень загрязнения почв пестицидами выше 0,01 мг/кг, то почву отбирают с другого незагрязнённого участка, выбираемого аналогично.

В.1.5 Отбор и транспортировку проб почвы проводят в соответствии с РД 52.18.156. Пробы почвы снабжают сопроводительным талоном согласно РД 52.18.156 (приложение А).

В.1.6 Почвенный материал высушивают до воздушно-сухого состояния.

В.1.7 Высушенный и охлаждённый почвенный материал освобождают от посторонних примесей, растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1,0 мм. Фракцию, не прошедшую через сито, растирают до максимального просеивания, остаток отбрасывают.

В.1.8 Подготовленный ОК помещают в стеклянный сосуд с пробкой, маркируют и используют для приготовления ОК с внесённым содержанием пестицидов или оставляют на хранение.

В.1.9 Подготовленный ОК помещают в стеклянный сосуд с пробкой, маркируют и используют для приготовления ОК с внесённым содержанием пестицидов или оставляют на хранение. ОК может храниться в прохладном тёмном месте в течение 5 лет.

В.2 Приготовление ОК с внесённым содержанием пестицидов

В.2.1 СИ, вспомогательное оборудование, реактивы:

– весы неавтоматического действия специального класса точности с пределом допускаемой погрешности для диапазона взвешивания до 50 г вкл. не более $\pm 0,5$ мг по ГОСТ Р 53228–2008;

– колбы мерные 2-100-2, 2-25-2 ГОСТ 1770–74;

– пипетки 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5 ГОСТ 29227–91;

– цилиндры мерные 2-10-2 ГОСТ 1770–74.

– стаканчики для взвешивания типа СВ с взаимозаменяемым конусом 14/8 по ГОСТ 25336–82;

– палочка стеклянная по ТУ 4320-012-29508133–2009;

– стандартный образец состава пестицида α -ГХЦГ с аттестованным значением массовой доли α -ГХЦГ 99,5 % ГСО 8888–2007;

– стандартный образец состава пестицида γ -ГХЦГ с аттестованным значением массовой доли γ -ГХЦГ 99,5 % ГСО 7889–2001;

– стандартный образец состава пестицида 4,4'ДДЕ с аттестованным значением массовой доли 4,4'ДДЕ 99,0 % ГСО 8893–2007;

– стандартный образец состава пестицида 4,4'ДДТ с аттестованным значением массовой доли 4,4'ДДТ 99,0 % ГСО 7379–97;

– стандартный образец состава пестицида трифлуралина с аттестованным значением массовой доли трифлуралина 99,0 % ГСО 7722–99;

– ацетон по ГОСТ 2603–79, ч.д.а.;

– дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144–2018.

Примечание – Допускается использование других типов СИ, посуды, вспомогательного оборудования и СО, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в В.2.1

В.2.2 На весах специального класса точности взвешивают в стаканчиках для взвешивания 3 навески воздушно-сухой почвы, подготовленной по В.1, массой 10 г¹⁵⁾. В навески почвы добавляют дистиллированную воду в количестве 20 % – 30 % от веса образца почвы, стаканы со смоченной почвой плотно закрывают и оставляют на воздухе при комнатной температуре вдали от прямых солнечных лучей и вентиляционных устройств на 20–28 ч.

В.2.3 Приготовление растворов смеси пестицидов в ацетоне с использованием СО составов пестицидов проводят следующим образом.

В.2.3.1 Приготовление раствора № 1 смеси пестицидов с массовой концентрацией 100 мкг/см³ каждого пестицида.

В.2.3.1.1 На весах специального класса точности взвешивают в стаканчиках для взвешивания с точностью ± 0,5 мг по 10 мг каждого из СО, указанных в В.2.1, и переносят их с помощью ацетона в мерную колбу вместимостью 100 см³.

В.2.3.1.2 После растворения навесок объём раствора доводят до метки на колбе ацетоном.

В.2.3.1.3 Каждому пестициду, входящему в полученный раствор, приписывают массовую концентрацию 100 мкг/см³.

В.2.3.2 Приготовление раствора № 2 смеси пестицидов с массовой концентрацией 10 мкг/см³ каждого пестицида.

В.2.3.2.1 В мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят 2,5 см³ раствора № 1 смеси пестицидов, приготовленного по В.2.3.1.

В.2.3.2.2 Объём раствора доводят до метки на колбе ацетоном.

В.2.3.2.3 Каждому пестициду, входящему в полученный раствор, приписывают массовую концентрацию 10 мкг/см³.

В.2.3.3 Приготовление раствора № 3 смеси пестицидов с массовой концентрацией 4 мкг/см³ каждого пестицида.

В.2.3.2.1 В мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят 1,0 см³ раствора № 1 смеси пестицидов, приготовленного по В.2.3.1.

В.2.3.2.2 Объём раствора доводят до метки на колбе ацетоном.

В.2.3.2.3 Каждому пестициду, входящему в полученный раствор, приписывают массовую концентрацию 4 мкг/см³.

В.2.4 Внесение пестицидов в почву проводят следующим образом.

¹⁵⁾ Навеска почвы ОК зависит от используемой методики измерений и метода идентификации пестицидов и может составлять также 20 г или 30 г.

В.2.4.1 Во влажный образец, приготовленный по В.2.2 вносят 0,2 см³ раствора № 2 смеси пестицидов в ацетоне¹⁶⁾, приготовленного по В.2.3.2.

В.2.4.2 Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5–10 мин, плотно закрывают и оставляют на 20–28 ч.

В.2.4.3 Сосуд открывают и оставляют на воздухе при комнатной температуре вдали от прямых солнечных лучей и вентиляционных устройств на 1–3 сут. В этих условиях почву доводят до воздушно-сухого состояния, образовавшиеся комочки почвы осторожно раздавливаются в стакане стеклянной палочкой.

В.2.4.4 Подготовленный ОК помещают в стеклянный сосуд с пробкой, маркируют и оставляют на хранение. Массовая доля каждого пестицида, внесённого в ОК, составляет 0,2 мг/кг.

В.2.5 ОК с массовой долей пестицидов 2,0 мг/кг и 0,08 мг/кг готовят также, как и в В.2.4, только во влажные образцы, приготовленные по В.2.2 вносят по 0,2 см³ раствора № 1 и раствора № 3 смеси пестицидов в ацетоне, приготовленных по В.2.3.1 и В.2.3.3 соответственно.

В.2.6 Факт приготовления ОК оформляют актом по форме, указанной в приложении Л.

В.2.7 ОК могут храниться при комнатной температуре 18 °С–25 °С в течение времени (срока), указанного в таблице В.1. При необходимости хранения ОК в течение времени, более указанного в таблице В.1, необходим учёт изменения содержания в нём пестицида, которое оценивают опытным путём как описано в приложении Б.

Таблица В.1 – Сроки хранения ОК, содержащих пестициды

Наименование пестицида	Срок хранения, мес.
Хлорорганические (ХОП): ДДТ, ДДЭ, ГХЦГ	6
Симм-триазиновые (симазин, прометрин)	3
2,4-Д	3
Трефлан	3
Фосфорорганические (метафос, карбофос, фозалон, фосфамид)	1

В.2.8 Количество пестицидов, вносимых в ОК, зависит от целей и задач контроля.

В.2.8.1 При оценке потери пестицидов на стадии анализа количество вносимых пестицидов должно быть таким, чтобы их можно было определить в неконцентрированном

¹⁶⁾ В навески почвы массой 20 г и 30 г вносят 0,4 см³ и 0,6 см³ раствора смеси пестицидов соответственно

экстракте (т.е. их содержание в 0,2 см³ ацетонового раствора должно составлять от 2,0 до 20 мкг).

В.2.8.2 При определении фоновых уровней загрязнения содержание пестицидов в ОК (исходная почва, из которой приготовлен ОК, не должна содержать пестициды) должно соответствовать возможным фоновым уровням, например, 0,01–0,02 мг/кг.

В.2.8.3 При оценке методики измерений с точки зрения её чувствительности содержание пестицида в ОК должно находиться на уровне 0,1 и 1,0 ПДК.

В.2.8.4 При оценке надёжности методики измерений и измерительной аппаратуры содержание пестицида в ОК должно находиться на уровне нижнего и верхнего предела обнаружения, например, 0,1 и 10 ПДК.

В.2.9 Для проведения внутрилабораторного контроля могут быть приготовлены ОК с другим содержанием пестицидов, соответствующим диапазону измеряемых концентраций по методике измерений. Процедура приготовления аналогична описанной в В.2.1–В.2.6.

В.2.10 Алгоритм приготовления ОК по В.2.1–В.2.6 также может использоваться для приготовления ОК почв с добавкой других органических загрязняющих веществ (например, бенз(а)пирена, бензола, толуола).

В.3 Приготовление ОК с добавкой нефтепродуктов

В.3.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

В.3.1.1 Средства измерений:

- весы неавтоматического действия высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 300 г и пределом допускаемой погрешности для диапазона до 50 г вкл. не более ± 5 мг по ГОСТ Р 53228–2008;
- колбы мерные 2-100-2, 2-250-2 ГОСТ 1770–74;
- пипетки 2-2-10, 2-2-25 ГОСТ 29169–91;
- цилиндры мерные 2-100-2 ГОСТ 1770–74.

В.3.1.2 Вспомогательное оборудование:

- аппарат для встряхивания проб WU-4 или перемешивающее устройство типа LOIP LS;
- стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336–82;
- колбы П-1-250-29/32 ТХС ГОСТ 25336–82;
- баня водяная по ТУ 64-1-2850–80;
- чашка выпарительная 3 по ГОСТ 9147–80.

Примечание – Допускается использование других типов СИ, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в В.3.1.1, В.3.1.2.

В.3.1.3 Реактивы:

- углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288–74, ч.д.а.;
- масло турбинное Тп-22 по ГОСТ 9972–74 или масло моторное М-8В по ГОСТ 10541–78.

В.3.2 Приготовление растворов нефтепродуктов в четырёххлористом углероде

В.3.2.1 Приготовление раствора с концентрацией 8000 мкг/см³

Взвешивают в стаканчике на лабораторных весах высокого класса точности навеску турбинного масла массой 2,0 г с погрешностью не более ± 5 мг и количественно переносят её в мерную колбу вместимостью 250 см³, обмывая стаканчик 4–5 раз четырёххлористым углеродом, затем доводят объём до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают.

В.3.2.2 Приготовление раствора с концентрацией 800 мкг/см³

Пипеткой вместимостью 25 см³ отбирают аликвоту с концентрацией 8000 мкг/см³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, затем доводят объём до метки четырёххлористым углеродом и перемешивают.

В.3.3 Приготовление ОК с массовой долей нефтепродуктов 1 600 мг/кг

В.3.3.1 Взвешивают на лабораторных весах высокого класса точности 50 г почвы с погрешностью не более ± 10 мг.

В.3.3.2 Навеску помещают в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 250 см³ и приливают 10 см³ раствора нефтепродуктов с концентрацией 8 000 мкг/см³.

В.3.3.3 Колбу закрывают пробкой и механически встряхивают в течение 4 ч с помощью перемешивающего устройства.

В.3.3.4 Смесь, полученную по В.3.3.3, количественно переносят в фарфоровую чашку, смывая остатки двумя порциями четырёххлористого углерода. Затем нагревают на водяной бане до сухого состояния.

В.3.4 Приготовление ОК с массовой долей нефтепродуктов 160 мг/кг

ОК с массовой долей нефтепродуктов 160 мг/кг готовят также, как и в В.3.3, только в навеску почвы приливают 10 см³ раствора нефтепродуктов с концентрацией 800 мкг/см³.

В.3.5 Определение массовой доли добавки нефтепродуктов в навеске почвы

Массовую долю добавки нефтепродуктов C_d , мг/кг, в навеске почвы рассчитывают по формуле

$$C_d = C_p \cdot V_p / m_n, \quad (B.1)$$

где C_p – концентрация раствора нефтепродуктов в четырёххлористом углероде, мг/дм³;
 V_p – объём раствора нефтепродуктов в четырёххлористом углероде, внесённого в навеску почвы, дм³;

m_n – масса навески почвы, кг.

Результат расчёта C_d округляют до того же знака, что и результат измеренной массовой доли нефтепродуктов в пробе почвы без добавки.

Приложение Г
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов оперативного контроля

Таблица Г.1 – Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с применением ОК)

Шифр пробы	Дата проведения анализа	Обозначение методики измерений	Определяемое загрязяющее вещество	Аттестованное значение загрязяющего вещества, внесённого в навеску С	Массовая доля, мг/кг				Заключение, подпись исполнителя	
					Результаты параллельных определений		Предел погрешности r_n	Результат измерения \bar{X}		Критерий контроля К
					X_1	X_2				

Таблица Г.2 – Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода добавок)

Шифр пробы	Дата проведения анализа	Обозначение методики измерений	Определяемое загрязяющее вещество	Масса навески почвы Р, г	Масса загрязяющего вещества, внесённого в навеску, A_d , мкг	Массовая доля, мг/кг				Заключение, подпись исполнителя
						Результат анализа пробой \bar{X}	Значение добавки $C_d = A_d/P$	Результат анализа пробы с добавкой \bar{X}'	Критерий контроля К	

Таблица Г.3 – Форма журнала регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода варьирования навески)

Шифр пробы	Дата проведения анализа за	Обозначение методики измерения	Определяемое загрязняющее вещество	Масса навески почвы $m_{проб}, г$	Масса навески почвы $m'_{проб}, г$	Массовая доля, мг/кг				Заключение, подпись исполнителя	
						Результат анализа пробочей \bar{X}	Результат анализа за рабочей пробой с изменённой навеской \bar{X}'	$K_k = \frac{ \bar{X}' - \bar{X} }{\bar{X}}$	Норматив контроля K		

Таблица Г.4 – Форма журнала регистрации результатов контроля внутрилабораторной прецизионности

Шифр пробы	Обозначение методики измерений	Определяемое загрязняющее вещество	Дата проведения анализа	Исполнитель	Результат контрольного измерения \bar{X}_1	Дата проведения второго анализа	Исполнитель	Результат контрольного измерения \bar{X}_2	Результат контрольной процедуры $R_k = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	Норматив контроля R_r	Заключение, подпись исполнителей

Приложение Д
(рекомендуемое)

Форма и пример плана-графика внутрилабораторного контроля

Обозначение (наименование) методики	Градуировочная характеристика	Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа	Периодичность контроля	Контроль стабильности результатов анализа	Контролируемый период/число контрольных процедур L	Ответственный исполнитель
РД 52.18.649–2011	1 Установление градуировочной зависимости не реже 1 раза в год 2 Проверка стабильности после длительного перерыва в работе прибора или после ремонта	1 Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности 2 Оперативный контроль процедуры анализа с использованием метода добавок	Каждые 15–20 проб 2 раза в год	1 Периодическая проверка подконтрольности выполнения анализа с применением ОК	1 год/L=5	Иванова

Приложение Е (справочное)

Примеры реализации внутреннего контроля качества результатов анализа

Е.1 Пример оперативного контроля процедуры анализа с применением ОК

В качестве примера рассматривают методику измерений, регламентированную РД 52.18.685–2006 «Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии».

В качестве контролируемого показателя выбирают «медь».

Диапазон измерений массовой доли меди по РД 52.18.685–2006 оставляет от 0,2 до 1000 мг/кг включительно.

Для контроля используют ОК, представляющий собой СО состава чернозема типичного ГСО 2507–83 (СЧТ-1).

СО СЧТ-1 обладает следующими метрологическими характеристиками (для элемента медь):

- аттестованное значение массовой доли меди 0,0025 % ($C = 0,0025$ % или $C = 25,0$ мг/кг);

- границы абсолютной погрешности аттестованного значения массовой доли меди при $P = 0,95$ составляют $\pm 0,0002$ % ($\Delta_{Cu,CO} \pm 0,0002$ % или $\Delta_{Cu,CO} \pm 2,0$ мг/кг, $P = 0,95$).

Показатель точности методики измерений, соответствующий значению массовой доли меди, равному 0,0025 % (25,0 мг/кг), согласно РД 52.18.685–2006 (таблица 2) равен 30 %, что составляет 0,00075 % массовой доли (7,5 мг/кг).

Результат контрольного измерения ОК получают на основе двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости, установленного в свидетельстве об аттестации методики измерений. Наименьшие разряды результатов измерений приняты такими же, как и наименьший разряд значения показателя точности.

По результатам внедрения методики измерений в лаборатории установлено, что показатель точности результатов анализа не превышает показателя точности методики измерений и принят равным показателю точности методики измерений.

Погрешность аттестованного значения выбранного СО позволяет реализовать алгоритм оперативного контроля процедуры измерений массовой доли меди с применением ОК, так как она не значима на фоне показателя точности методики измерений.

В качестве норматива оперативного контроля процедуры анализа используют значения показателя точности методики измерений. Норматив контроля $K=\Delta$ и составляет 0,00075 % массовой доли (7,5 мг/кг).

Согласно методике измерений проведено контрольное измерение массовой доли меди в ОК и получен результат контрольного измерения, равный 0,0020 % (20,0 мг/кг) ($X_1 = 0,0018$ %, $X_2 = 0,0022$ %, $\bar{X} = 0,0020$ %).

Результат контрольной процедуры равен

$$K_k = \bar{X} - C, \quad (\text{E.1})$$

$$K_k = |0,0020 \% - 0,0025 \%| = 0,0005 \%$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \Delta, \quad (\text{E.2})$$

$$K = 0,00075 \%$$

Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля. Результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (\text{E.3})$$

$$0,0005 \% \leq 0,00075 \%$$

Процедуру измерений массовой доли меди в почве признают удовлетворительной.

Е.2

Пример построения контрольных карт Шухарта

Е.2.1 Построение контрольных карт Шухарта по контролю точности, внутрилабораторной прецизионности и повторяемости с использованием ОК в относительных величинах выполняют для методики измерений, регламентированной РД 52.18.685–2006 «Методические указания. Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии».

Е.2.2 В качестве контролируемого показателя рассматривают «кадмий». Метрологические характеристики методики для кадмия приведены в таблице Е.1.

Таблица Е.1

Диапазон определяемых содержаний кадмия, мг/кг	Показатель повторяемости, (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_{r\text{отн}}, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_{R\text{отн}}, \%$	Показатель точности (при $P=0,95$) $\delta, \%$	Предел повторяемости $r_{\text{отн}}, \%$	Предел воспроизводимости $R_{\text{отн}}, \%$
От 0,01 до 100 включ.	7	10	30	20	28

За результат анализа принимают среднее значение из результатов двух параллельных определений.

Е.2.3 В качестве ОК используют СО состава чернозёма типичного ГСО 2507–83 (СЧТ-1) с массовой долей кадмия ($C = 0,10$ мг/кг).

Е.2.4 Расчёт числа результатов контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа, осуществляют следующим образом:

а) рассчитывают величину

$$\gamma = \sqrt{(\gamma^*)^2 + \left(\frac{n-1}{n}\right)}, \quad (\text{E.4})$$

где n – число результатов параллельных определений, заданное в методике:

$$\gamma^* = \sigma_{Rл, \text{отн}} / \sigma_{r, \text{отн}}, \quad (\text{E.5})$$

$$\sigma_{Rл, \text{отн}} = 0,84 \cdot 10 = 8,4 \%,$$

$$\gamma^* = 8,4 \% / 7 \% = 1,2,$$

$$\gamma = \sqrt{\left[(1,2)^2 + (2-1)/1\right]} = 1,6;$$

б) число результатов контрольных процедур L , необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа, определяют по

РМГ 76 (таблицы приложения И):

- для оценки показателя правильности – 28;
- для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности – 13;
- для оценки показателя повторяемости – 18.

Е.2.5 Расчёт границ регулирования контрольных карт Шухарта производят следующим образом:

а) для контрольной карты для контроля повторяемости:

- средняя линия, $r'_{cp,o} = a_2 \cdot 0,01 \sigma_{r, отн} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot 7 = 0,08$;
- предел предупреждения, $r'_{пр,o} = A_{1,2} \cdot 0,01 \sigma_{r, отн} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot 7 = 0,20$;
- предел действия, $r'_{д,o} = A_{2,2} \cdot 0,01 \sigma_{r, отн} = 3,686 \cdot 0,01 \cdot 7 = 0,26$;

б) для контрольной карты для контроля внутрилабораторной прецизионности:

- средняя линия, $R'_{cp,o} = a_2 \cdot 0,01 \sigma_{Rл, отн} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot 8,4 = 0,10$;
- предел предупреждения, $R'_{пр,o} = A_{1,2} \cdot 0,01 \sigma_{Rл, отн} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot 8,4 = 0,24$;
- предел действия, $R'_{д,o} = A_{2,2} \cdot 0,01 \sigma_{Rл, отн} = 3,686 \cdot 0,01 \cdot 8,4 = 0,31$.

в) для контрольной карты для контроля точности:

- пределы предупреждения, $K'_{пр,o} = \pm 0,01 \sigma_{л} = \pm 0,01 \cdot 0,84 \sigma = \pm 0,01 \cdot 0,84 \cdot 30 = \pm 0,25$;
- пределы действия, $K'_{д,o} = \pm 0,015 \sigma_{л} = \pm 0,015 \cdot 0,84 \cdot 30 = \pm 0,38$.

Данные для построения контрольных карт Шухарта приведены в таблицах Е.2 и Е.3. Контрольные карты представлены на рисунках Е.1, Е.2, Е.3 (число результатов контрольных процедур – 29, исключён результат контрольной процедуры $l = 29$, вышедший за предел действия).

Таблица Е.2

Объект		Почва	
Определяемый показатель		Массовая доля кадмия	
Методика измерений		РД 52.18.685–2006	
Единица измерения		мг/кг	
Период заполнения контрольной карты		09.01.17–22.12.17	
Аттестованное значение образца для контроля		0,10	
Контрольная карта:	Для контроля повторяемости	Для контроля внутрилабораторной прецизионности	Для контроля точности

Окончание таблицы Е.2

Средняя линия	$r'_{cp,0} = 0,08$	$R'_{cp,0} = 0,10$	$K'_{cp,0} = 0$
Пределы предупреждения	$r'_{пр,0} = 0,20$	$R'_{пр,0} = 0,24$	$K'_{пр,0} = \pm 0,25$
Пределы действия	$r'_{д,0} = 0,26$	$R'_{д,0} = 0,31$	$K'_{д,0} = \pm 0,38$

Таблица Е.3

Номер контрольного измерения /	Результаты параллельных определений X_i		Результат контрольного измерения \bar{X}_i	Результат контрольной процедуры			Вывод о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения			Результат интерпретации данных контрольных карт, требующий корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа проб
	1-го контрольного определения $X_{i,1}$	2-го контрольного определения $X_{i,2}$		для контроля повторяемости $r_{K,j} = \frac{X_{i,max} - X_{i,min}}{\bar{X}}$	для контроля внутренней прецизионности $R_{K,j} = \frac{\overline{X_1 - X_2}}{\bar{X}}$	для контроля точности $K_{K,j} = \frac{X_i - C}{C}$	при контроле повторяемости	при контроле внутренней прецизионности	при контроле точности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,085	0,087	0,086	0,023	-	-0,14	-	-	-	-
2	0,088	0,086	0,087	0,023	0,011	-0,13	-	-	-	-
3	0,092	0,086	0,089	0,067	0,023	-0,11	-	-	-	-
4	0,105	0,109	0,107	0,037	0,184	0,07	-	-	-	-
5	0,101	0,109	0,105	0,076	0,019	0,05	-	-	-	-
6	0,090	0,094	0,092	0,043	0,022	-0,08	-	-	-	-

Продолжение таблицы Е.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	0,075	0,095	0,085	0,24	0,079	-0,15	Сверх предела предупреждения	-	-	Одна точка за пределом предупреждения на карте по контролю повторяемости
8	0,082	0,088	0,085	0,070	0	-0,15	-	-	-	-
9	0,088	0,090	0,089	0,022	0,046	-0,11	-	-	-	-
10	0,075	0,075	0,075	0	0,19	-0,25	-	-	-	-
11	0,092	0,086	0,089	0,067	0,023	-0,11	-	-	-	-
12	0,080	0,074	0,077	0,078	0,026	-0,23	-	-	-	-
13	0,085	0,087	0,086	0,023	0,023	-0,14	-	-	-	-
14	0,088	0,086	0,087	0,023	0,011	-0,13	-	-	-	Девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии на карте по контролю точности
15	0,110	0,102	0,106	0,075	0,182	0,06	-	-	-	-

Продолжение таблицы Е.3

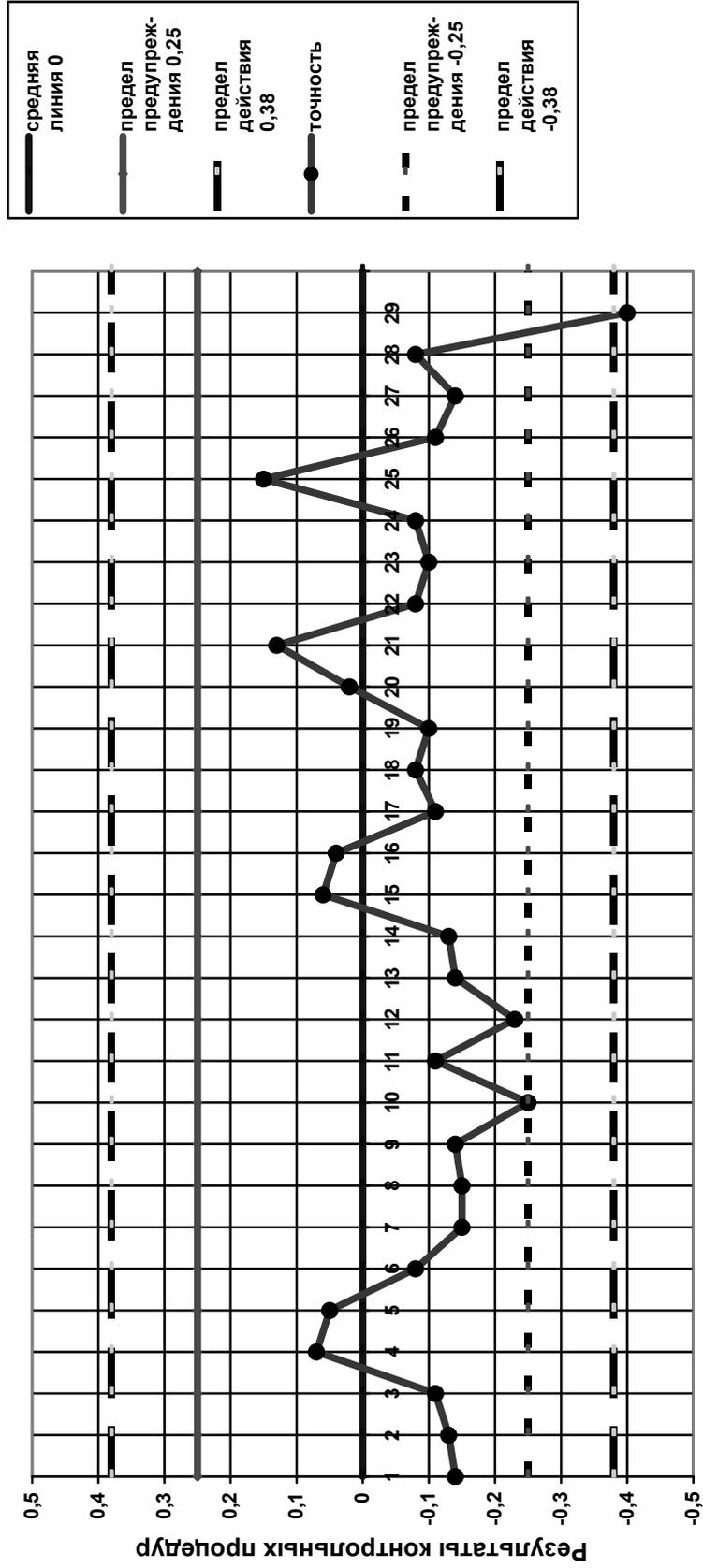
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16	0,108	0,104	0,106	0,037	0	0,04	-	-	-	-
17	0,089	0,089	0,089	0	0,174	-0,11	-	-	-	-
18	0,090	0,094	0,092	0,043	0,022	-0,08	-	-	-	-
19	0,091	0,089	0,090	0,022	0,011	-0,10	-	-	-	-
20	0,100	0,104	0,102	0,020	0,125	0,02	-	-	-	-
21	0,107	0,119	0,113	0,106	0,102	0,13	-	-	-	-
22	0,090	0,094	0,092	0,043	0,205	-0,08	-	-	-	-
23	0,091	0,089	0,090	0,022	0,011	-0,10	-	-	-	-
24	0,090	0,094	0,092	0,043	0,022	-0,08	-	-	-	-
25	0,111	0,119	0,115	0,070	0,222	0,15	-	-	-	-
26	0,092	0,086	0,089	0,067	0,255	-0,11	-	Сверх предела преду- прежде- нения	-	Одна точка за пределом пре- дупреждения на карте по контролю внут- рилаборатор- ной прецизион- ности

Окончание таблицы Е.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
27	0,085	0,087	0,086	0,023	0,023	-0,14	-	-	-	-
28	0,090	0,094	0,092	0,043	0,022	-0,08	-	-	-	-
29	0,058	0,062	0,060	0,077	0,39	-0,40	-	Сверх пре-дела дей-ствия	Сверх пре-дела дей-ствия	Одна точка за пределами действия на картах по контролю точности и контролю внутрिलाбораторной прецизионности

Контрольная карта Шухарта.

Контроль точности результатов измерений с использованием ОК (в относительных единицах). Определение содержания кадмия в почве



Номер контрольной процедуры

Рисунок Е.1

Контрольная карта Шухарта. Контроль стабильности внутрилабораторной прецизионности результатов измерений с использованием ОК (в относительных единицах).

Определение содержания кадмия в почве

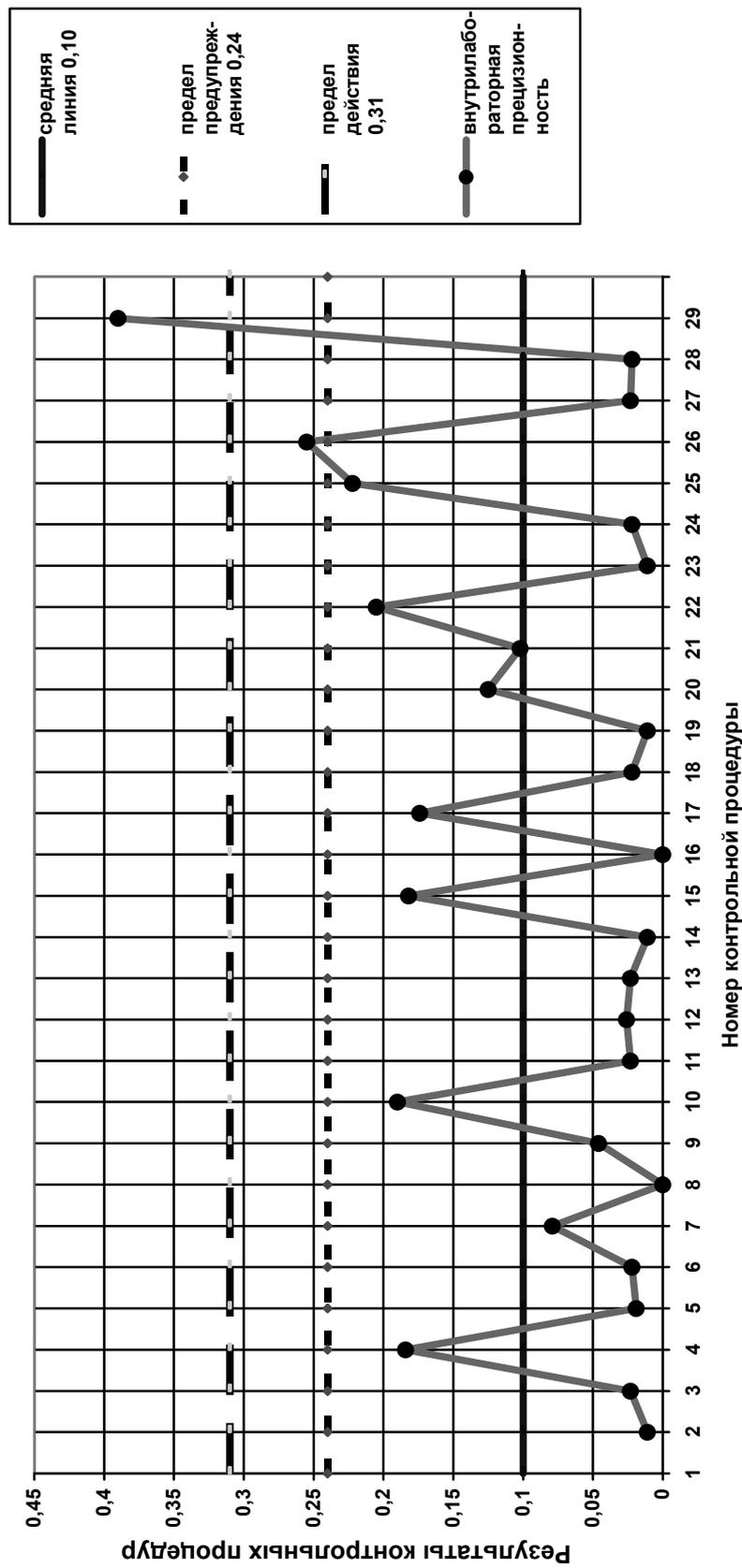


Рисунок Е.2

Контрольная карта Шухарта.
 Контроль повторяемости результатов измерений с использованием ОК (в относительных единицах). Определение содержания кадмия в почве

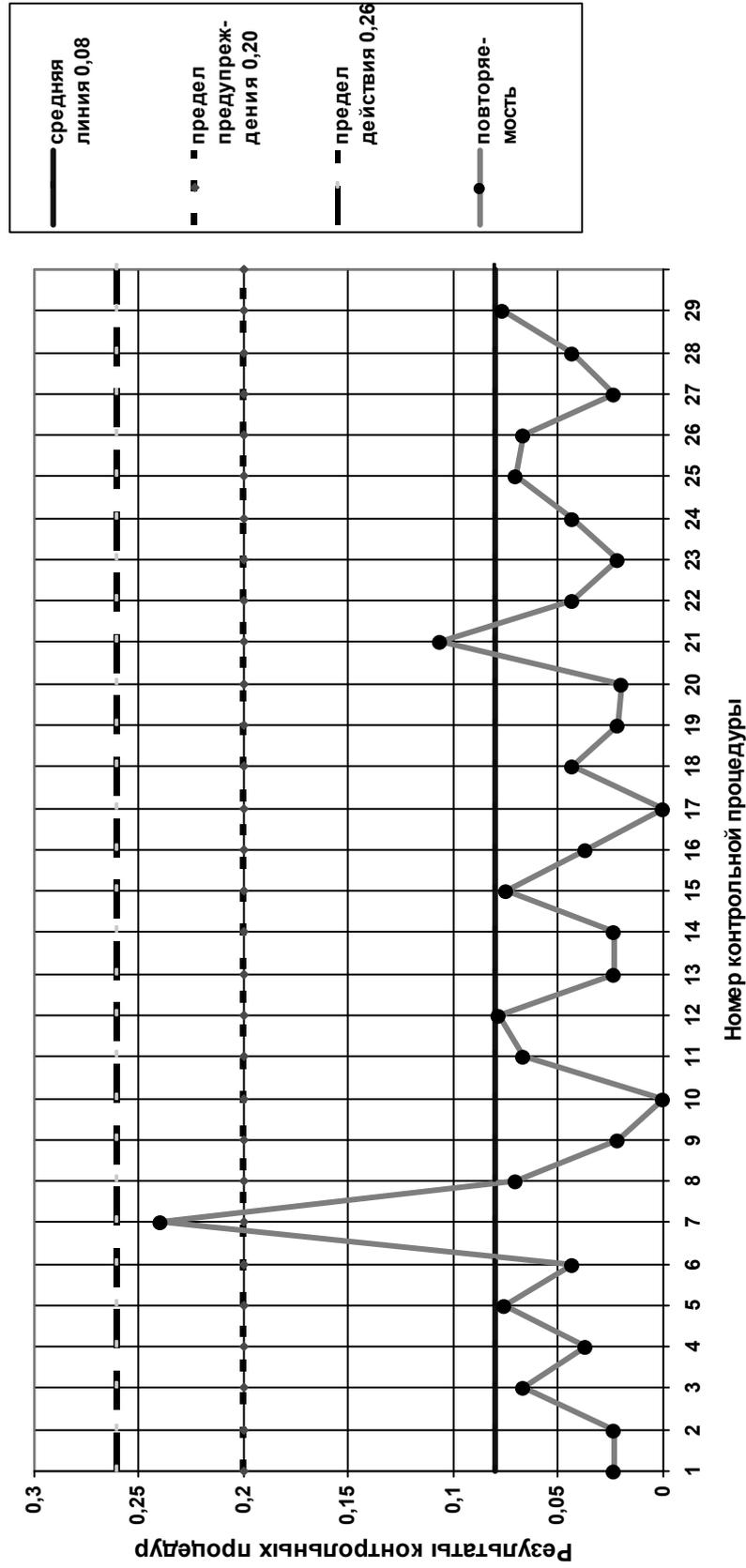


Рисунок Е.3

Приложение Ж
(рекомендуемое)

**Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке
подконтрольности процедуры выполнения анализа**

Таблица Ж.1 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля

Дата проведения анализа	Обозначение методики измерения	Определяемое загрязняющее вещество	Аттестованное значение образца для контроля C	Результат контрольного измерения \bar{X}_i	Среднее значение \bar{X}	Среднее квадратическое отклонение S_x	Норматив контроля лабораторной прецизионности $K_{ВЛ}$	Оценка смещения $ \theta' $	Норматив контроля правильности $K_{П}$	Вывод по результатам контроля
Шифр пробы										

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

Шифр пробы	Дата проведения анализа	Обозначение методики измерений	Определяемое загрязняющее вещество	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочей пробы				Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений пробы с внесенной добавкой определяемого компонента				Данные для контроля правильности		Вывод по результатам контроля	
				Результат контрольных измерений \bar{X}_1	Среднее значение \bar{X}	Среднее квадратическое отклонение S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{вп}$	Значение добавки S_d	Результат контрольных измерений \bar{X}'_1	Среднее значение \bar{X}'	Среднее квадратическое отклонение S'_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K'_{вп}$	Оценка смещения $ \theta' $		Норматив контроля правильности K_p

Приложение И
(обязательное)

**Форма представления результатов анализа шифрованных проб,
выполненных в рамках внешнего контроля**

Таблица И.1 – Форма регистрации результатов анализа шифрованных проб (с применением ОК)

Шифр пробы	Дата получения проб	Дата проведения анализа	Обозначение методики измерений	Определяемое загрязняющее вещество	Результаты параллельных определений, мг/кг		Результат измерения, погрешность измерения, мг/кг	Фамилия исполнителя	Примечание*
					X ₁	X ₂			

* Указывается, при необходимости, дополнительная информация: способ экстракции, метод очистки и концентрирования и др.

Приложение К
(обязательное)

Оценка качества полученных лабораториями результатов анализа

К.1 Оценка качества полученных лабораториями результатов анализа, выполненных в рамках внешнего контроля, производится с использованием z-индексов.

К.2 Применение алгоритма оценки с использованием z-индексов позволяет сделать выводы о качестве работы лаборатории и дать рекомендации по организации её работ.

К.3 Данный алгоритм предусматривает получение в каждой лаборатории одного результата определения содержания одного показателя в одном ОК. При этом внешний контроль может быть организован одним из следующих способов:

- с использованием одного аттестованного ОК с одним определяемым в нем показателем;

- с использованием одного аттестованного ОК с несколькими определяемыми в нем показателями.

К.4 Оценка качества результатов анализов, проведённых конкретной лабораторией, на основе единичных результатов анализов выполняется следующим образом.

К.4.1 На основе результатов анализов вычисляют значение z-индекса (z) для каждого полученного от лаборатории результата анализа по формуле

$$z = (X - C) / \sigma(\Delta_d), \quad (\text{К.1})$$

где X – результат анализа;

C – приписанное значение ОК для определяемого показателя;

$\sigma(\Delta_d)$ – среднее квадратическое отклонение допускаемой погрешности, равное $\Delta_d/2$;

Δ_d – допускаемая погрешность – значение характеристики погрешности¹⁷⁾, установленное для методики измерений, соответствующее приписанному значению ОК.

Примечания

1 Δ_d принимают равным Δ – при оценивании качества результатов анализа с использованием приписанной характеристики погрешности методики измерений.

¹⁷⁾ В качестве характеристики погрешности приняты границы симметричного относительно нуля интервала, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных по методике, находится с принятой доверительной вероятностью.

2 Если погрешность приписанного значения ОК Δ_0 значима на фоне значения характеристики погрешности, установленной для методики измерений (т.е. $\Delta_0 > 0,3\Delta$), то она учитывается при установлении допустимой погрешности.

К.4.2 Заключение о качестве результатов анализа контролируемого объекта по каждому определяемому показателю делают на основе сравнения значения $|z|$ с установленными нормативами контроля 2,0 и 3,0:

- при $|z| \leq 2,0$ качество результатов анализа признают удовлетворительным;
- при $2,0 < |z| \leq 3,0$ качество результатов анализа признают сомнительным и подлежащим дополнительной проверке;
- при $|z| > 3,0$ качество результатов анализа признают неудовлетворительным.

К.5 Оценку наличия систематического сдвига в результатах анализа, получаемых в лаборатории, выполняют следующим образом.

К.5.1 Данный алгоритм может быть использован при условии получения в лаборатории не менее трёх результатов анализа с применением одного НД на метод измерений, одной методики измерений и одной или аналогичной процедуры подготовки проб.

К.5.2 Показатель z_c , характеризующий систематический сдвиг в результатах анализа, вычисляют по формуле

$$z_c = \sum_{i=1}^n z_i / \sqrt{n}, \quad (K.2)$$

где z_i – z-индекс, рассчитанный в соответствии с К.4.1 для i -го результата анализа, $i = 1, \dots, n$;

n – общее число результатов анализа, полученных в лаборатории в условиях, установленных К.5.1.

К.5.3 Заключение о наличии систематического сдвига в результатах анализа делают на основе сравнения значения $|z_c|$ с установленными нормативами контроля 2,0 и 3,0:

- при $|z_c| \leq 2,0$ признают отсутствие систематического сдвига в результатах анализа;
- при $2,0 < |z_c| \leq 3,0$ подвергают сомнению отсутствие систематического сдвига в результатах анализа;
- при $|z_c| > 3,0$ признают наличие систематического сдвига в результатах анализа.

К.5.4 Наличие систематического сдвига в результатах анализа свидетельствует о наличии значимой постоянной систематической погрешности в процедуре проведения анализа. В этом случае лаборатория обязана выявить ошибку и внести в процедуру анализа соответствующие изменения.

К.6 Оценка качества работы в лаборатории по совокупности результатов анализа, полученных при проведении внешнего контроля (при определении одного или нескольких показателей) выполняется следующим образом.

К.6.1 Данный алгоритм может быть использован при организации внешнего контроля в соответствии с К.3 при условии получения в лаборатории не менее трёх результатов анализа.

К.6.2 На основе z-индексов, рассчитанных для каждого результата анализа, полученного лабораторией, вычисляют значение z_k по формуле

$$z_k = \sum_{i=1}^n z_i^2. \quad (\text{К.3})$$

К.6.3 Заключение о качестве работы в лаборатории применительно к объектам и показателям, подвергнутым контролю при проведении внешнего контроля, делают на основе сравнения значения z_k с нормативами контроля h_1 и h_2 , зависящими от числа n рассчитанных z-индексов:

- при $z_k \leq h_1$ качество работы в лаборатории признают удовлетворительным;
- при $h_1 < z_k \leq h_2$ качество работы в лаборатории признают сомнительным и подлежащим дополнительной проверке;
- при $z_k > h_2$ качество работы в лаборатории признают неудовлетворительным.

Значения h_1 и h_2 приведены в таблице К.1.

Таблица К.1 – Значения h_1 и h_2 в зависимости от числа z-индексов (n)

n	h_1	h_2
3	7,8	16,3
4	9,5	18,5
5	11,1	20,5
6	12,6	22,5
7	14,1	24,3
8	15,5	26,1
9	16,9	27,9
10	18,3	29,6

К.6.4 При получении заключения о неудовлетворительном качестве работы в лаборатории рассматривают и устраняют причины таких результатов. Если результаты испытаний, приведшие к неудовлетворительному заключению, получены одним исполнителем, принимают меры по повышению качества его работы.

Приложение Л
(рекомендуемое)
Форма акта приготовления ОК

АКТ
от _____ 20__ г.

приготовления ОК почвы с различным содержанием пестицидов

Наименование лаборатории, юридического лица

Дата приготовления	Метод анализа	Наименование пестицида	Масса навески почвы, г	Объём ацетонового раствора, см ³	Концентрация пестицида в растворе, мкг/см ³	Масса пестицида, внесённого в навеску, мкг	Массовая доля пестицида в ОК, мг/кг	Шифр (обозначение) ОК

Начальник лаборатории _____

ПОДПИСЬ

_____ фамилия, инициалы

Ключевые слова: контроль качества результатов аналитических работ, внутрилабораторный контроль, внешний контроль, оперативный контроль процедуры анализа, контроль стабильности результатов измерений

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изменённой	заменённой	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

Подписано к печати 11.09.2020. Формат 60×84/16.

Печать офсетная. Печ. л. 5,7. Тираж 100 экз. Заказ № 30.

Отпечатано в ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королёва, 6.