МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.509–2015

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Ростов-на-Дону
2016

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

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

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 18.02.2015 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 12.08.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 13.08.2015

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 03.09.2015 № 528

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 24.08.2015 за номером РД 52.24.509−2015

6 Взамен РД 52.24.509-2005 «Внутренний контроль качества гидрохимической информации»

Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2015

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения, сокращения и обозначения 2
4 Общие положения 7
5 Контроль качества пробоотбора и качества дистиллированной воды 10
5.1 Факторы, влияющие на качество пробоотбора 10
5.2 Контроль качества пробоотбора 11
5.3 Контроль качества дистиллированной воды 13
6 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа 13
6.1 Общие положения 13
6.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля 13
6.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы 14
6.4 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода добавок 16
6.5 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода разбавления пробы 17
6.6 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 18
6.7 Алгоритм оперативного контроля воспроизводимости 19
7 Построение карт Шухарта для контроля стабильности результатов анализа 20
7.1 Общие положения 20
7.2 Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний 22
7.3 Построение контрольной карты Шухарта в приведенных величинах 23
7.4 Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах 24
7.5 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт 32
8 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта 33
8.1 Контроль повторяемости 33
8.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности 34
8.3 Контроль погрешности 37
9 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация 44
10 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа 45
11 Контроль стабильности градуировочной характеристики 53

12 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа проб донных отложений 55
12.1 Алгоритм контроля повторяемости измерений 55
12.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности выполнения измерений с использованием метода варьирования навески 55
12.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 56
13 Внутрилабораторный контроль сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации 57
13.1 Общие положения 57
13.2 Контроль расчетов результатов анализов 57
13.3 Контроль записи гидрохимической информации на бумажные и магнитные носители 58
13.4 Критерии и виды контроля при выдаче гидрохимической информации 59
14 Внешний контроль качества измерений 60
Приложение А (обязательное) Форма регистрации результатов анализа холостых проб 63
Приложение Б (обязательное) Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа 64
Приложение В (обязательное) Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа 67
Приложение Г (обязательное) Форма регистрации результатов контроля стабильности градуировочной характеристики 71
Приложение Д (справочное) Пример построения контрольной карты Шухарта 72
Приложение Е (рекомендуемое) Способы установления градуировочной характеристики 73
Приложение Ж (обязательное) Пример сводной таблицы по внутреннему контролю качества измерений 75

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Дата введения – 2016–02–15

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает порядок проведения и содержание работ по внутреннему (внутрилабораторному) контролю качества гидрохимической информации и предназначен для оперативно-производственных подразделений управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды Росгидромета, а также для организаций и предприятий другой принадлежности, осуществляющих наблюдения за загрязнением и состоянием поверхностных вод суши.

Настоящий руководящий документ разработан с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725 (ч. 1-4, 6), РМГ 76 и опыта работ по контролю качества измерений показателей состава воды водных объектов в организациях Росгидромета.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики выполнения измерений ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

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

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

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 50779.42-99 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 54500.1-2011 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения

ГОСТ Р 54500.3-2011. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения

РМГ 60-2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РМГ 61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

Примечания

1 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

2 Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) документом.

3 Термины, определения, сокращения и обозначения

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

3.1.1 **методика количественного химического анализа, методика измерений**: Совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа с установленными характеристиками погрешности (неопределённости) (по РМГ 61).

3.1.2 **результат единичного определения**: Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа (с учетом РМГ 61).

3.1.3 **результат контрольного определения**: Результат единичного определения, выполненного для целей контроля (по РМГ 76).

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

Примечание – Если методикой не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения (по РМГ 76).

3.1.5 **показатели качества результатов измерений (**при реализации конкретной методики измерений в отдельной лаборатории)**:** Показатель точности, показатель правильности – оценка систематической погрешности лаборатории, показатель повторяемости, показатель внутрилабораторной прецизионности (с учетом РМГ 76).

3.1.6 **показатели качества методики измерений**: Приписанные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов измерений (результатов единичного измерения, полученного при реализации конкретной методики с учетом РМГ 76.

3.1.7 **прецизионность**: Степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных регламентируемых условиях (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.1.8 **промежуточная прецизионность**: Прецизионность в условиях, в которых результаты анализа получают по одной и той же методике, на идентичных пробах при вариации одного (например, время) или нескольких (например, исполнители и время) факторов из числа факторов, формирующих разброс результатов анализа при применении методики измерений в конкретной лаборатории (РМГ 76).

3.1.9 **внутрилабораторная прецизионность**: Промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.) формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории (РМГ 76).

3.1.10 **отклонение внутрилабораторной прецизионности**: Среднее квадратическое отклонение результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

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

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

3.1.13 **предел внутрилабораторной прецизионности**: Допускаемое для принятой вероятности Р абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности (РМГ 76).

3.1.14 **предел воспроизводимости**: Допускаемое для принятой вероятности Р абсолютное расхождение между двумя результатами анализа (результатами единичного анализа), полученными в условиях воспроизводимости (по РМГ 61, с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1)

3.1.15 п**редел повторяемости**: Допускаемое для принятой вероятности 95% расхождение между наибольшим и наименьшим из результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (РМГ 61).

3.1.16 **правильность:** Степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному (или в его отсутствии принятому опорному значению (по РМГ 61, с учетом ГОСТ ИСО 5725-1).

3.1.17 **систематическая погрешность лаборатории (при реализации конкретной методики определений):** Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (по РМГ 76, с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.1.18 **систематическая погрешность методики определений:** Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученного во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику и истинным значением измеряемой характеристики (или в его отсутствии принятом опорным значением) (по РМГ 61, с учетом ГОСТ ИСО 5725-1).

3.1.19 **норматив контроля**: Численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям (по РМГ 76).

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

3.2 В настоящем руководящем документе введены и применены следующие сокращения:

ВЛК – внутрилабораторный контроль;

ГХЗ – гидрохимическая загрязненность;

КПКП – контрольная процедура для контроля погрешности;

НД – нормативный документ;

СИ – средства измерений;

СКО – среднеквадратическое отклонение;

СО – стандартный образец по ГОСТ 8.315;

ОК – образец для контроля;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

УГМС – Управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

3.3 В настоящем руководящем документе применяют следующие обозначения:

С – аттестованное значение ОК;

$С_д$ – значение добавки;

К – норматив контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

КВЭ – количество вещества эквивалента;

$К_к$ – результат контрольной процедуры при контроле погрешности;

$К_В$ – норматив контроля воспроизводимости;

$К_{ВП}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$К_П$ – норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$К_{SC}$ – норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории;

L – число контрольных процедур;

n – число параллельных определений;

P – доверительная вероятность;

$r_к$ – результат контрольной процедуры при контроле повторяемости;

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

R – предел воспроизводимости;

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

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности;

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

$S_х$ – СКО результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе;

$S_{х,р}$ – СКО значений разностей $\theta_{l,р}$ и $\overline{\theta}_р$;

$S_{хR}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности;

X – результат единичного контрольного измерения;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение из n параллельных измерений;

$\overline{X}'$ – среднее арифметическое результатов из n параллельных измерений разбавленной пробы;

$\overline{X}''$ – среднее арифметическое результатов из n параллельных измерений разбавленной пробы с добавкой;

$\overline{X}'''$ – среднее арифметическое результатов из n параллельных измерений рабочей пробы с добавкой;

$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений;

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

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

±δ – показатель точности методики измерений, (для P=0,95), характеристика погрешности методики измерений в относительных единицах, % (интервальная оценка);

±Δ – показатель точности методики измерений (для P=0,95), характеристика погрешности методики измерений (интервальная оценка);

$\pm\Delta_c$ – показатель правильности методики измерений (для P=0,95), характеристика систематической погрешности методики измерений (интервальная оценка);

$\pm\Delta_л$ – показатель точности результата измерения (для P=0,95), характеристика погрешности результатов измерений (интервальная оценка) в конкретной лаборатории;

$\pm\Delta_{сл}$ – показатель правильности результата измерения (для P=0,95), характеристика систематической погрешности результатов измерений (интервальная оценка) в конкретной лаборатории;

η – коэффициент разбавления;

$\Theta'_л$ – оценка математического ожидания систематической погрешности лаборатории;

$\overline{\theta}_p$ – среднее арифметическое значение разностей $\theta_{l,p}$;

$\theta_{l,p}$ – значение величины разности между результатами анализа; определяемого компонента в рабочей пробе и разбавленной в η раз рабочей пробе;

$\sigma'_{сл}$ – СКО математического ожидания систематической погрешности;

$\sigma_{сл}$ – показатель правильности результатов анализа, характеристика систематической погрешности лаборатории;

σ_r – показатель повторяемости методики анализа;

σ_R – показатель воспроизводимости методики анализа;

$\sigma_{Rл}$ – лабораторный показатель воспроизводимости;

$\sigma'_{Rл}$ – текущая оценка показателя внутрилабораторной прецизионности.

4 Общие положения

4.1 Качество гидрохимической информации определяется достоверностью результатов определений и зависит от соблюдения нормативных требований, регламентированных в соответствующих НД, ко всем видам работ, предшествующих анализу в лаборатории.

4.2 Гарантиями высокого качества гидрохимической информации являются:

- правильный выбор приоритетных показателей состава вод, подлежащих определению;
- отбор представительной пробы воды;
- использование аттестованных методик измерений;
- соблюдение условий выполнения пробоподготовки и анализа, регламентированных методикой измерений, оформленных по ГОСТ Р 8.563;
- наличием в лаборатории системы качества измерений.

4.3 Необходимое качество результатов анализа в лаборатории достигается выполнением следующей работы:

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

4.4 Внутренний контроль качества результатов измерений проводят для методик измерений с установленными показателями качества, регламентированных НД и допущенных к применению в установленном порядке.

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

4.6 Допустимо (при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа при реализации методик измерений применительно к типам анализируемых лабораторией вод) показатели качества результатов анализа устанавливать расчетным способом (исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа на основе следующих выражений

$$\Delta_л = 0{,}84\ \Delta; \qquad (1)$$

$$R_л=0,84R; \quad (2)$$

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

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

4.7 При организации эксперимента по оцениванию показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа следует руководствоваться РМГ 76 (приложения Б и В).

4.8 В случае, если метрологические характеристики методики измерений представлены в виде оценки неопределенности, то для установки нормативов контроля качества следует использовать ГОСТ Р 54500.1, ГОСТ Р 54500.3.

4.9 Элементами системы внутреннего контроля качества являются:

- контроль качества холостых проб;
- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализа за определённый период времени (статистический контроль).

4.10 Контроль качества холостых проб изложен в разделе 5.

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

4.12 Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

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

Примечания

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

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

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

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

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

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

4.16 Роль средств контроля могут выполнять:

- ОК: СО по ГОСТ 8.315 или аттестованная смесь по РМГ 60;
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава.

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

4.17 Выбор алгоритма проведения отдельно взятой контрольной процедуры определяется:

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

4.18 Процесс выполнения контрольной процедуры предусматривает:

- при контроле повторяемости – выполнение «n» параллельных определений одной пробы в условиях повторяемости;
- при контроле внутрилабораторной прецизионности – выполнение первичного и повторного контрольных измерений одной и той же пробы в условиях внутрилабораторной прецизионности;
- при контроле погрешности результатов анализа – выполнение контрольных измерений с использованием тех или иных средств контроля по 4.16.

4.19 Оперативный контроль методики измерений проводят на основе оценки погрешности при реализации контрольной процедуры.

Алгоритмы оперативного контроля методики измерений приведены в разделе 6.

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

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

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

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

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

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

4.25 Для каждого вида контроля заводят журнал с пронумерованными страницами, на которые вклеивают соответствующие формы в виде таблиц в соответствии с приложениями А−Г по мере их заполнения. Для каждой таблицы приводят наименование с указанием наименования лаборатории.

5 Контроль качества пробоотбора и качества дистиллированной воды

5.1 Факторы, влияющие на качество пробоотбора

Основными факторами, влияющими на качество отбора проб являются следующие:

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

5.2 Контроль качества пробоотбора

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

Холостые полевые пробы дают возможность оценить:

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

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

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

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

В лаборатории пробу дистиллированной воды делят пополам. Одну половину пробы (проба А) оставляют в лаборатории, вторую половину пробы делят вновь на две части и отвозят на место отбора (пробы $В_1$ и $В_2$). Пробу $В_1$ обрабатывают также как реальную пробу, пробу $В_2$ возвращают в лабораторию без какой либо обработки.

Сравнивая результаты анализа различных холостых проб устанавливают источники загрязнения.

5.2.4 Для определения погрешности, связанной с возможными потерями определяемого (устойчивого) компонента или загрязнением им, готовят пробу дистиллированной воды $В_3$, в которую добавляют известную концентрацию определяемого компонента и делят пополам (пробы $В_{3-а}$ и $В_{3-б}$) и отвозят обе на место отбора.

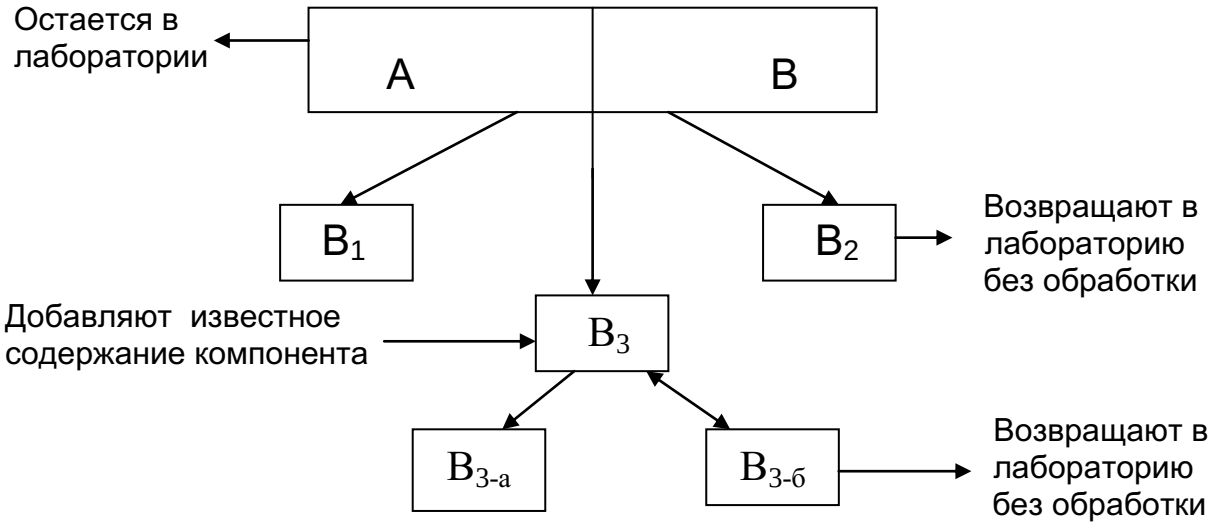

Рисунок 1 - Полная схема выполнения анализа холостых проб

Сравнение результатов анализа проб показывает:

А и $В_1$ – погрешность при обработке пробы и ее транспортировании;

А и $В_2$ – погрешность при транспортировании пробы;

$В_1$ и $В_2$ – погрешность, связанную с загрязнением емкостей для отбора, фильрованием и хранением проб;

$В_2$ и $В_{3-б}$ – погрешность, связанную с возможными потерями или загрязнением проб при транспортировании;

$В_{3-а}$ и $В_{3-б}$ – погрешность, связанную с загрязнением емкостей для проб или с обработкой проб.

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

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

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

5.2.8 Регистрацию результатов контроля оформляют в соответствии с таблицами А.1 и А.2 (приложение А).

5.2.9 При наличии многолетних данных по мониторингу (например, за 3 года), подтверждающих отсутствие превышения ПДК показателя, можно проводить минимальный алгоритм контроля качества пробоотбора 2 раза в год.

5.2.10 При определении тяжелых металлов и нефтепродуктов холостые полевые выполняются для каждой серии отобранных проб, для остальных компонентов обязательно холостые полевые выполняются для каждой серии проб при установлении превышения ПДК.

5.3 Контроль качества дистиллированной воды

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

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

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

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

6 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

6.1 Общие положения

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

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

6.1.3 Расчеты результатов оперативного контроля погрешности, заданной в виде несимметричного относительно нуля интервала, не рассматриваемые в данном документе, приведены в РМГ 76.

6.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля

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

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

6.2.3 За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое из результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику измерений и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 6.6.

6.2.4 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X} - С. \quad (5)$$

Для методик, в которых предусмотрены единичные измерения

$$К_к = X - С. \quad (6)$$

6.2.5 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \Delta_Л, \quad (7)$$

где $\Delta_Л$ - абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующей аттестованному значению ОК.

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

6.2.6 Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \leq К, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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

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

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

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

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

$$C_д > \Delta_{л\overline{x}'} + \Delta_{л\overline{x}''}, \quad (9)$$

$$\overline{X} - \frac{\overline{X}}{\eta} \succ (\Delta_{л\overline{x}} + \Delta_{л\overline{x}'}), \quad (10)$$

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

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

При значении δ > 50 % этот алгоритм контроля не рекомендуется к использованию.

6.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X}'' + (\eta-1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д. \quad (11)$$

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

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

Характеристика относительной погрешности методики, δ, %	Коэффициент разбавления, не менее	Величина добавки, % от содержания компонента в пробе, не менее
10	1,22	22
20	1,5	50
30	1,86	86
40	2,33	133
50	3	200

6.3.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л\bar{x}''} + (\eta - 1)^2 \Delta^2_{л\bar{x}'} + \Delta^2_{л\bar{x}}}, \quad (12)$$

Примечания

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

2 В частном случае, если $\Delta_{л\bar{x}''} = \Delta_{л\bar{x}'} = \Delta_{л\bar{x}} = \Delta_л$ и η=2, $К = \Delta_л \sqrt{3} = 1{,}73\,\Delta_л$.

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

Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6.

6.4 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода добавок

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

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

$$К_к = \bar{X}''' - С_д; \quad (13)$$

$$К = \Delta_{С_д}, \quad (14)$$

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

$\Delta_{С_д}$ − характеристика погрешности результата анализа, соответствующая величине добавки.

Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6.

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

Величина добавки $C_д$ удовлетворяет условию

$$C_д > \Delta_{л\overline{x}} + \Delta_{л\overline{x}'''} , \quad (15)$$

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

6.4.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X}''' - \overline{X} - C_д . \quad (16)$$

6.4.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л\overline{x}'''} + \Delta^2_{л\overline{x}}} , \quad (17)$$

Примечания

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

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

6.4.5 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6.

6.5 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением метода разбавления пробы

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

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

Значение коэффициента разбавления η удовлетворяют условию (10).

При значении δ > 50 % метод контроля с разбавлением пробы не рекомендуется к использованию.

6.5.3 Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле

$$К_к = \eta \overline{X}' - \overline{X}. \quad (18)$$

6.5.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\eta^2 \Delta^2_{л\overline{x}'} + \Delta^2_{л\overline{x}}}. \quad (19)$$

Примечания

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

2 В частном случае, если $\Delta_{л\overline{x}'} = \Delta_{л\overline{x}} = \Delta_л$ и η=2, $К = \Delta_л \sqrt{5} = 2{,}24\,\Delta_л$.

6.5.5 Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 6.2.6.

6.6 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

6.6.1 Контроль повторяемости результатов измерений проводят, если в НД на методику измерений предусмотрено проведение параллельных измерений для получения результата измерения.

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

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

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

$$r_к = X_{max} - X_{min} \le r_n. \quad (20)$$

6.6.5 Предел повторяемости, при отсутствии его регламентации в методике, 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 коэффициентов для доверительной вероятности P=0,95 приведены в таблице 2;

σ_r – СКО повторяемости (показатель повторяемости методики измерений).

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

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

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

6.7 Алгоритм оперативного контроля воспроизводимости

6.7.1 Оперативный контроль воспроизводимости с использованием рабочих проб проводят путём сравнения расхождения двух результатов анализа (первичного - X_1 и повторного - X_2) одной и той же пробы с нормативом оперативного контроля воспроизводимости $К_В$. Интервал времени между получением первичного и повторного результатов анализа пробы составляет 1-3 дня и приведён в методике.

6.7.2 Воспроизводимость контрольных измерений, а также воспроизводимость результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольного измерения, признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$R_к = \left| X_1 - X_2 \right| \le К_В . \qquad (22)$$

6.7.3 Норматив оперативного контроля воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$К_В = Q(P,n)\ \sigma_{Rл} , \qquad (23)$$

где Q (P,n)=2,77 при n=2, P=0,95;

$\sigma_{Rл}$ − характеристика показателя воспроизводимости для средней концентрации $(X_1+X_2)/ 2$.

6.7.4 При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент следует повторить. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины неудовлетворительного результата и устранить их.

6.8 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в таблицах Б.1-Б.6 (приложение Б).

7 Построение карт Шухарта для контроля стабильности результатов анализа

7.1 Общие положения

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

Общие положения, расчёт результатов контрольных процедур, нормативов контроля, построение и анализ различных видов контрольных карт приведены в соответствии с РМГ 76.

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

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

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

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

Для контроля стабильности показателей качества результатов анализа могут быть использованы контрольные карты Шухарта и контрольные карты кумулятивных сумм.

Таблица 3 – Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

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

Для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рекомендуется применение контрольных карт Шухарта, для контроля погрешности (систематической погрешности лаборатории) – контрольные карты Шухарта или контрольные карты кумулятивных сумм.

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

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

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

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

Если в 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 среднее арифметическое из результатов n контрольных определений (без проведения процедуры проверки их расхождения на соответствие пределу повторяемости - r_n).

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

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

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

7.1.9 Контрольные карты Шухарта допустимо строить в единицах измеряемых концентраций, в приведенных величинах, в относительных величинах.

Контрольные карты Шухарта в единицах измеряемых концентраций строят:

- для поддиапазонов с постоянными значениями показателей качества результатов анализа в единицах измеряемых концентраций;

- при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от измеряемых концентраций в случае использования в качестве средства контроля одного и того же ОК или одной и той же контрольной пробы.

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

Контрольные карты Шухарта в относительных величинах строят для всего диапазона анализа рабочих проб, если в этом диапазоне показатели качества результатов измерений установлены в виде постоянных значений в относительных единицах. При этом показатель точности результатов анализа должен быть установлен в виде симметричного относительно нуля интервала.

7.1.10 На основе результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт в единицах измеряемых содержаний и в относительных величинах, могут быть установлены лабораторные значения показателей качества результатов анализа. При этом число контрольных процедур должно быть достаточным для достоверной оценки соответствующих показателей.

7.1.11 Пример построения контрольных карт Шухарта приведен в приложении Д и в РМГ 76.

7.2 Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний

7.2.1 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);

- в привязке 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). 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.

7.2.2 Если показатели качества результатов анализа установлены расчетным путем по 4.7 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);

- 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.

7.2.3 При построении контрольной карты значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур рассчитывают: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности и погрешности - в соответствии с таблицами 4 и 5 (графа 2) и погрешности (таблица 6, графа 2).

Таблица 4 - Значения коэффициентов $a_п$, $A_{1,п}$, $A_{2,п}$

п	$a_п$	$A_{1,п}$	$A_{2,п}$
2	1,128	2,834	3,686
3	1,693	3,469	4,358
4	2,059	3,819	4,698
5	2,326	4,054	4,918

7.3 Построение контрольной карты Шухарта в приведенных величинах

7.3.1 Контрольную карту строят для всего диапазона анализа рабочих проб.

При построении контрольной карты используют приведенные величины - значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур, нормированные: при контроле погрешности - в единицах предела предупреждения; при контроле внутрилабораторной прецизионности - в единицах СКО внутрилабораторной прецизионности; при контроле повторяемости в единицах СКО повторяемости.

Примечание - Допустимо построение одной контрольной карты для контроля погрешности с использованием различных алгоритмов контроля (по 7.1.8). При этом результаты контрольных процедур нормируют в единицах пределов предупреждения для соответствующих алгоритмов контроля.

7.3.2 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 (объемом) рабочих проб, анализируемых в различных точках диапазона.

7.3.3 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности - в соответствии с таблицами 4 и 5 (графа 2); при контроле погрешности в соответствии с таблицей 6 (графа 3).

При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в приведенных и относительных величинах используют значения результатов контрольных процедур $r_к$, $R_к$, средней линии $r_{ср}$, $R_{ср}$, пределов предупреждения $r_{пр}$, $R_{пр}$ и пределов действия $r_д$, $R_д$, определяемые по формулам графы 3 таблиц 5 и 6.

7.4 Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах

7.4.1 Контрольную карту строят для диапазона (поддиапазона) методики измерений, 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 приведенных величинах.

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

7.4.2 Значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур рассчитывают, используя их значения в приведенных величинах (графы 3 таблиц 5 и 6), умноженные на значения контролируемого показателя качества (точности, внутрилабораторной прецизионности, повторяемости) в относительных единицах.

7.4.3 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности - в соответствии с таблицей 5 (графа 4); при контроле погрешности - в соответствии с таблицей 6 (графа 4).

Таблица 5 - Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии - при построении контрольных карт Шухарта для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах	Формула для расчета параметров в относительных величинах	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль повторяемости (для *n* контрольных определений)				
Результат контрольной процедуры	$r_к = X_{max} - X_{min}$	$r_{к,о} = \frac{r_к}{\sigma_r}$	$r'_{к,о} = 0{,}01\sigma_{r,отн} r_{к,о} = 0{,}01\sigma_{r,отн} \frac{r_к}{\sigma_r} = \frac{0{,}01\sigma_{r,отн} r_к}{0{,}01\sigma_{r,отн} \overline{X}} = \frac{r_к}{\overline{X}}$	X_{max} (X_{min}) - максимальный (минимальный) результат из *n* контрольных определений; σ_r - значение СКО повторяемости в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений $\bar{X}$; $\sigma_{r,отн}$ - значение СКО повторяемости в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_r = 0{,}01\sigma_{r,отн}\overline{X}$)
Средняя линия	$r_{ср} = a_n\sigma_r$	$r_{ср,о} = \frac{r_{ср}}{\sigma_r} = a_n$	$r'_{ср,о} = r_{ср,о} 0{,}01\sigma_{r,отн} = a_n \cdot 0{,}01\sigma_{r,отн}$	
Предел предупреждения	$r_{пр} = A_{1,n}\sigma_r$	$r_{пр,о} = \frac{r_{пр}}{\sigma_r} = A_{1,n}$	$r'_{пр,о} = A_{1,n} \cdot 0{,}01\sigma_{r,отн}$	
Предел действия	$r_д = A_{2,n}\sigma_r$	$r_{д,о} = \frac{r_д}{\sigma_r} = A_{2,n}$	$r'_{д,о} = A_{2,n} \cdot 0{,}01\sigma_{r,отн}$	

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5
Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных измерений)				
Результат контрольной процедуры	$R_к = \left\|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right\|$	$R_{к,о} = \frac{R_к}{\sigma_{R_л}}$	$R'_{к,о} = R_{к,о} \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{г,отн} = \frac{R_к}{\sigma_{R_л}} \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{гл,отн} =$ $= \frac{R_к 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л,отн}}{0{,}01 \cdot \sigma_{R_л,отн} \cdot \overline{\overline{X}}} = \frac{R_к}{\overline{\overline{X}}}$	$\overline{X}_1$ ($\overline{X}_2$) - результат первичного (повторного) контрольного измерения; $\sigma_{R_л}$ - значение СКО внутрилабораторной прецизионности в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}$ $\left(\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{2}\right)$; $\sigma_{R_л,отн}$ - значение СКО внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_{R_л} = 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л,отн} \cdot \overline{\overline{X}}$)
Средняя линия	$R_{ср} = a_2 \cdot \sigma_{R_л}$ $a_2 = 1{,}128$	$R_{ср,о} = \frac{R_{ср}}{\sigma_{R_л}} =$ $= a_2 = 1{,}128$	$R'_{ср,о} = a_2 \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л,отн}$	
Предел предупреждения	$R_{пр} = A_{1,2} \cdot \sigma_{R_л}$ $A_{1,2} = 2{,}834$	$R_{пр,о} = \frac{R_{пр}}{\sigma_{R_л}}$ $= A_{1,2} = 2{,}834$	$R'_{пр,о} = A_{1,2} \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л,отн}$	
Предел действия	$R_д = A_{2,2} \cdot \sigma_{R_л}$ $A_{2,2} = 3{,}686$	$R_{д,о} = \frac{R_д}{\sigma_{R_л}}$ $= A_{2,2} = 3{,}686$	$R'_{д,о} = A_{2,2} \cdot 0{,}01 \cdot \sigma_{R_л,отн}$	

Таблица 6 − Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии - при построении контрольных карт Шухарта для контроля погрешности (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде симметричного относительно нуля интервала)

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах	Формула для расчета параметров в относительных величинах	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением ОК				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - C$	$K_{к,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = K_{к,о} \cdot 0{,}01\delta_Л = 0{,}01\delta_Л \cdot \frac{K_к}{K_{пр}} = \frac{K_к \cdot 0{,}01 \cdot \delta_Л}{0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot C} = \frac{K_к}{C}$	$\overline{X}$ - результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; *С* - аттестованное значение ОК; $\pm\Delta_л = \pm 2\sigma(\Delta_л)$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК $\pm\delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_л = 0{,}01\delta_л \cdot C$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = 2\sigma(\Delta_л) = \Delta_л$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 3\sigma(\Delta_л) = 1{,}5\Delta_л = 1{,}5\ K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\delta_л$	

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы совместно с методом добавок				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\ \overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$K_{к,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{K_к}{\sqrt{(\overline{X}'')^2 + (\eta - 1)^2 (\overline{X}')^2 + (\overline{X})^2}}$	$\overline{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы; $\overline{X}''$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η - коэффициент разбавления; $C_д$ - величина добавки; $\pm\Delta_{л\overline{X}''}$ ($\pm\Delta_{л\overline{X}'}$, $\pm\Delta_{л\overline{X}}$) - значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе); $\pm\delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{л\overline{X}} = 0{,}01\delta_л \overline{X}$, $\Delta_{л\overline{X}'} = 0{,}01\delta_л \overline{X}'$, $\Delta_{л\overline{X}''} = 0{,}01\delta_л \overline{X}''$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta^2_{л\overline{X}''} + (\eta - 1)^2 \Delta^2_{л\overline{X}'} + \Delta^2_{л\overline{X}}}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01 \cdot \delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01 \cdot \delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\ K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5 K'_{пр,о} = 0{,}015 \cdot \delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015 \cdot \delta_л$	

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением метода добавок				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - \overline{X} - C_д$	$K_{к,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{K_к}{\sqrt{(\overline{X}')^2 + (\overline{X})^2}}$	$\overline{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ - результат контрольного измерения пробы с добавкой; $C_д$ - величина добавки; $\pm\Delta_{л\overline{X}'}$ ($\pm\Delta_{л\overline{X}}$) - значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе); $\pm\delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{л\overline{X}} = 0{,}01\delta_л\overline{X}$, $\Delta_{л\overline{X}'} = 0{,}01\delta_л\overline{X}'$)
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta^2_{л\overline{X}'} + \Delta^2_{л\overline{X}}}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\cdot\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\cdot\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\cdot\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\cdot\delta_л$	

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \eta\bar{X}' - \bar{X}$	$K_{к,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{K_к}{\sqrt{(\bar{X}')^2 + (\bar{X})^2}}$	$\bar{X}$ - результат контрольного измерения рабочей пробы; $\bar{X}'$ - результат контрольного измерения разбавленной пробы; η - коэффициент разбавления; $\pm\Delta_{л\bar{X}'}$ ($\pm\Delta_{л\bar{X}}$) - значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе); $\pm\delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{л\bar{X}} = 0{,}01\delta_л\bar{X}$, $\Delta_{л\bar{X}'} = 0{,}01\delta_л\bar{X}'$).
Средняя линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\eta^2\Delta^2_{л\bar{X}'} + \Delta^2_{л\bar{X}}}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\cdot\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\cdot\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\cdot\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\cdot\delta_л$	

Окончание таблицы 6

1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением другой (контрольной) методики				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - \overline{X}_к$	$K_{к,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = K_{к,о} \cdot 0{,}01 \cdot \delta_л = \frac{K_к \cdot 0{,}01 \cdot \delta_л}{\sqrt{\Delta^2_{л\overline{X}} + \Delta^2_{л\overline{X}_к}}} = \frac{K_к \cdot 0{,}01 \cdot \delta_л}{\sqrt{(0{,}01 \cdot \delta_л \overline{X})^2 + (0{,}01 \cdot \delta_{л_к} \overline{X}_к)^2}} = \frac{K_к \cdot 0{,}01 \cdot \delta_л}{0{,}01 \cdot \delta_л \sqrt{(\overline{X})^2 + \left(\frac{\delta_{л_к}}{\delta_л} \cdot \overline{X}_к\right)^2}} = \frac{K_к}{\sqrt{(\overline{X})^2 + \left(\frac{\delta_{л_к}}{\delta_л} \cdot \overline{X}_к\right)^2}}$	$\overline{X}$ - результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике измерений; $\overline{X}_к$ - результат контрольного измерения пробы по контрольной методике измерений; $\pm\Delta_{л\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л\overline{X}_к}$) -значение характеристики погрешности результатов анализа (в единицах измеряемых содержаний) при реализации контролируемой (контрольной) методики изимерений в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе; $\pm\delta_л$ ($\delta_{л_к}$) - значение характеристики погрешности результатов анализа (в относительных единицах, %) при реализации контролируемой (контрольной) методики измерений в лаборатории (в этом случае $\Delta_{л\overline{X}} = 0{,}01\delta_л \overline{X}$ $\Delta_{л\overline{X}_к} = 0{,}01\,\delta_{л_к}\,\overline{X}_к$
Средняя Линия	$K_{ср} = 0$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср}}{K_{пр}} = 0$	$K'_{ср,о} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta^2_{л\overline{X}} + \Delta^2_{л\overline{X}_к}}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01 \cdot \delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01 \cdot \delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015 \cdot \delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015 \cdot \delta_л$	

7.5 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт

7.5.1 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля повторяемости

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

7.5.1.2 При реализации контрольной процедуры проводят в соответствии с НД на методику измерений n контрольных определений, необходимых для получения результата контрольного измерения. Контроль должен быть равномерно распределен в течение контролируемого периода. Если методикой измерений не предусмотрены параллельные определения, для формирования контрольной процедуры ограничиваются проведением в условиях повторяемости двух контрольных определений.

7.5.1.3 Результат контрольной процедуры $r_к$ рассчитывают по формуле

$$r_к = X_{max} - X_{min}, \quad (24)$$

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

Примечание – Расчет результатов контрольных процедур $r_{к,о}$ ($r'_{к,о}$) при построении контрольной карты в приведенных величинах (в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 5, графа 3 (графа 4).

7.5.2 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности

7.5.2.1 Контрольные процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности осуществляют с использованием рабочих проб или ОК.

7.5.2.2 При реализации контрольной процедуры получают два результата контрольных измерений (первичного $\overline{X}_1$ и повторного $\overline{X}_2$) содержания компонента в одной и той же рабочей пробе либо в пробе ОК в условиях внутрилабораторной прецизионности. Контроль должен быть равномерно распределен в течение контролируемого периода.

7.5.2.3 Результат контрольной процедуры $R_к$ рассчитывают по формуле

$$R_к = |\overline{X}_1 - \overline{X}_2|. \quad (25)$$

Примечание – Расчет результатов контрольных процедур $R_{к,о}$ ($R'_{к,о}$) при построении контрольной карты в приведенных величинах (в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 5, графа 3 (графа 4).

7.5.3 Алгоритмы проведения контрольных процедур для контроля погрешности

Контрольные процедуры осуществляют в соответствии с 6.2-6.5.

Расчет результатов контрольных процедур $К_{к,о}$ ($К'_{к,о}$) при построении контрольной карты в приведенных величинах (в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 6, графа 3 (графа 4).

8 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта

8.1 Контроль повторяемости

8.1.1 Для контроля повторяемости используют контрольную карту, на которой откладывают результаты контрольных процедур - расхождения результатов контрольных определений.

Примечания

1 Для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя повторяемости результатов анализа на контрольной карте в единицах измеряемых содержаний откладывают расхождения результатов контрольных определений проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

2 Если НД на методику измерений предусматривает параллельные определения для получения результата анализа, то контрольную карту для контроля повторяемости допустимо строить с использованием результатов контрольных определений, выполняемых для получения результатов контрольных измерений при контроле внутрилабораторной прецизионности с применением контрольной карты.

3 Если НД на методику измерений не предусматривает параллельные определения, контрольную карту строят с использованием результатов контрольных определений, выполняемых специально для целей контроля повторяемости.

8.1.2 Рассчитывают и откладывают на контрольной карте значения средней линии, предела предупреждения и предела действия (в соответствии с 7.2 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 7.3 - для контрольных карт в приведенных величинах, 7.4 − для контрольных карт в относительных величинах).

8.1.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру; по вертикальной оси - результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур - в соответствии с 7.5.1).

8.1.4 Результаты контрольных определений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля вносят в таблицу. Рекомендуемая форма приведена в таблице 7.

Таблица 7 - Данные для построения контрольной карты для контроля повторяемости

Контрольный объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $r_{пр}$ ($r_{пр,о}$, $r'_{пр,о}$) _____
Предел действия $r_д$ ($r_{д,о}$, $r'_{д,о}$) _____
Средняя линия $r_{ср}$ ($r_{ср,о}$, $r'_{ср,о}$) _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l = \overrightarrow{1, L}\right)$ [1]	Результаты контрольных определений			Результат контрольной процедуры, $r_{к_l} = X_{max} - X_{min}$; $r_{к,о_l} = \frac{r_{к_l}}{\sigma_п}$; $r'_{к,о_l} = \frac{r_к}{\overline{X}_l}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения [2]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб [3]
	1-го, X_1	…	n-го, X_{n_i}			

[1] L - число контрольных процедур.
[2] Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".
[3] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленными в 9.

8.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности

8.2.1 Для контроля внутрилабораторной прецизионности могут быть использованы карты двух видов:

а) карта, на которой откладывают результаты контрольных процедур для контроля внутрилабораторной прецизионности, получаемые для различных проб;

Примечание − При построении контрольной карты для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа $\sigma_{R_л}$ используют пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

б) карта, на которой откладывают последовательно текущие расхождения результатов контрольных измерений* (предыдущего и последующего) одной и той же пробы, стабильной в течение временного диапазона, или ОК ($R_{К_2} = |\overline{X}_1 - \overline{X}_2|$, ..., $R_{К_i} = |\overline{X}_i - \overline{X}_{i-1}|$,...,$R_{К_{L+1}} = |\overline{X}_{L+1} - \overline{X}_L|$, где $\{\overline{X}_i, l = 1, ..., L + 1\}$ - результаты контрольных измерений; L − число контрольных процедур). Результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Примечание − Если результат контрольной процедуры $|\overline{X}_i - \overline{X}_{i-1}|$ − текущее расхождение результатов контрольных измерений $\overline{X}_{i-1}$ и $\overline{X}_i$ превышает предел предупреждения, то расхождение результатов контрольных измерений $\overline{X}_i$ и $\overline{X}_{i+1}$ не рассчиты-

вают и последующий результат контрольной процедуры $|\overline{X}_{i+2} - \overline{X}_{i+1}|$ формируют на основе результатов контрольных измерений $\overline{X}_{i+1}$ и $\overline{X}_{i+2}$.

8.2.2 Рассчитывают и откладывают на контрольной карте каждого вида (первого или второго) значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в соответствии с 7.3 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 7.4 - для контрольных карт в приведенных величинах, 7.5 - для контрольных карт в относительных величинах).

8.2.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим данную контрольную процедуру; по вертикальной оси - результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур - в соответствии с 7.5).

8.2.4 Результаты контрольных измерений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля вносят в таблицу по форме (рекомендуемой) таблицы 8 (при построении контрольной карты первого вида), таблицы 9 (при построении контрольной карты второго вида).

Таблица 8 - Данные для построения контрольной карты для контроля внутрилабораторной прецизионности (при использовании различных проб)

Контрольный объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $R_{пр}$ ($R_{пр,о}$, $R'_{пр,о}$) _____
Предел действия $R_{д}$ ($R_{д,о}$, $R'_{д,о}$) _____
Средняя линия $R_{ср}$ ($R_{ср,о}$, $R'_{ср,о}$) _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l = \overrightarrow{1,L}\right)$ [1)]	Результаты контрольных измерений одной пробы		Результат контрольной процедуры, $R_{кl} = \lvert \overline{X}_{1_l} - \overline{X}_{2_l} \rvert$ $\left(R_{к,оl} = \frac{R_{кl}}{\sigma_{Rлl}}\right)$ $\left(R'_{к,оl} = \frac{R_{кl}}{\overline{\overline{X}}_l}\right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб[3)]
	Первичного, $\overline{X}_{1_l}$	Повторного, $\overline{X}_{2_l}$			

[1)] L - число контрольных процедур.
[2)] Указывают в виде: «сверх предела действия» или «сверх предела предупреждения».
[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в разделе 9.

Таблица 9 - Данные для построения контрольной карты текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности

Контрольный объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений_____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $R_{пр}$ ($R_{пр,о}$, $R'_{пр,о}$)_____
Предел действия $R_д$ ($R_{д,о}$, $R'_{д,о}$) _____
Средняя линия $R_{ср}$ ($R_{ср,о}$, $R'_{ср,о}$) _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l=1,\overrightarrow{L+1}\right)$ [1)]	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры $R_{кl}=\lvert\overline{X}_l-\overline{X}_{l-1}\rvert$ $\left(R_{к,оl}=\frac{R_{кl}}{\sigma_{Rл}}\right)$ $\left(R'_{к,оl}=\frac{R_{кl}}{\overline{\overline{X}}_l}\right)$ $\left(l=2,\overrightarrow{L+1}\right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб[3)]

[1)] L - число контрольных процедур.
[2)] Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".
[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в разделе 9.

8.2.5 На основе результатов контрольных процедур (рассчитанных в единицах измеряемых содержаний), выполненных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты, может быть найдена оценка $\sigma'_{R_Л}$ показателя внутрилабораторной прецизионности по формуле

$$\sigma'_{R_Л}=\frac{\sum_{l=1}^{L}R_{кl}}{La_2} \qquad (26)$$

$$\text{или } \sigma'_{R_Л}=\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}R^2_{кl}}{2L}}\ , \qquad (27)$$

где $R_{кl}$ − расхождение результатов контрольных измерений одной пробы − результат контрольной процедуры в соответствии с 7.5.2;

a_2 = 1,128;

L − число контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки показателя внутрилабораторной прецизионности.

Для результатов контрольных процедур, рассчитанных как текущие расхождения результатов контрольных измерений, l = 2, ..., L+1.

Оценке показателя внутрилабораторной прецизионности должен предшествовать анализ полученных данных. Не рекомендуется использование результатов контрольных процедур, выходящих за предел действия.

Если результаты контрольных процедур были рассчитаны в относительных единицах, то оценка $\sigma'_{R_Л,отн}$ показателя внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах (%) может быть найдена по формуле

$$\sigma'_{R_Л,отн} = 100\frac{\sum_{l=1}^{L} R'_{к,o_l}}{L a_2}; \quad (28)$$

$$\text{или } \sigma'_{R_Л,отн} = 100\sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (R_{к,o_l})^2}{2L}}. \quad (29)$$

8.2.6 Оцененное значение $\sigma'_{R_Л}$ сравнивают с показателем внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_Л}$.

Если $\sigma'_{R_Л} \le \sigma_{R_Л}$, то может быть принято одно из следующих решений:

а) принимают для следующего временного диапазона показатель внутрилабораторной прецизионности, установленный ранее. Контрольные карты строят с установленными ранее границами регулирования;

б) устанавливают для следующего временного диапазона показатель внутрилабораторной прецизионности, равный $\sigma'_{R_Л}$. Контрольные карты строят с границами регулирования, рассчитанными с использованием этого показателя.

Если $\sigma'_{R_Л} > \sigma_{R_Л}$, анализируют процесс измерений с учетом результатов контроля стабильности систематической погрешности лаборатории и принимают решение на основе рекомендаций 8.3.5-8.3.15.

Примечание - Оцененное значение показателя внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах $\sigma'_{R_Л,отн}$ сравнивают со значением показателя внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_Л,отн}$ в относительных единицах (%).

8.3 Контроль погрешности

8.3.1 Для контроля погрешности используют контрольную карту, на которой откладывают результаты контрольных процедур в соответствии с выбранным алгоритмом КПКП.

При выборе КПКП с применением ОК допустимо в качестве средства контроля использовать контрольную пробу. В этом случае построению контрольной карты с применением контрольной пробы предшествует специальный эксперимент, предусматривающий одновременное проведение контрольных измерений ОК и контрольной пробы, что позволяет оценить наличие систематического смещения в результатах анализа контрольной пробы. Соответствующий алгоритм контроля приведен в РМГ 76 (пункт 6.3.5).

При построении контрольной карты для диапазона (поддиапазона) с постоянным значением показателя точности результатов анализа используют ОК или рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует этому диапазону (поддиапазону).

При построении контрольной карты для поддиапазона (диапазона) с постоянным значением показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний (в относительных единицах) и при формировании контрольных процедур с применением контрольной методики измерений используют рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует поддиапазону (диапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний (в относительных единицах) как для контролируемой, так и для контрольной методик.

8.3.2 Для построения контрольной карты в зависимости от используемого алгоритма КПКП рассчитывают (в соответствии с 7.2 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 7.3 – для контрольных карт в приведенных величинах, 7.4 – для контрольных карт в относительных величинах) и откладывают на контрольной карте значения средней линии, пределов предупреждения и действия.

8.3.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру; по вертикальной оси - результаты контрольных процедур (расчет результатов контрольных процедур - в соответствии с 6.2-6.5).

8.3.4 Результаты контрольных измерений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования на результаты контроля вносят в таблицу. Рекомендуемая форма таблицы при использовании алгоритма контроля с применением ОК приведена в таблице 10 (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) и в таблице 11 (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах). Рекомендуемая форма таблицы с применением метода добавок приведена в таблице 12 (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) и таблице 13 (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах).

Таблица 10 - Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности результатов анализа с использованием образцов для контроля (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний)

Контрольный объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $K_{пр,н}$ ____ $K_{пр,в}$ _____
Предел действия $K_{д,н}$ _____ $K_{д,в}$ _____
Средняя линия $K_{ср}$ _____
Аттестованное значение образца для контроля С _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l=\overline{1,L}\right)$ [1)]	Результат контрольного измерения, $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры, $K_{к_l}=\overline{X}_l-C$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб[3)]

[1)] L - число контрольных процедур.
[2)] Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".
[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в разделе 9.

Таблица 11 - Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности результатов анализа с использованием образцов для контроля (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах)

Контрольный объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $K_{пр,н,о}$ ($K'_{пр,н,о}$) ____ $K_{пр,в,о}$ ($K'_{пр,в,о}$) _____
Предел действия $K_{д,н,о}$ ($K'_{д,н,о}$) _____ $K_{д,в,о}$ ($K'_{д,в,о}$) _____
Средняя линия $K_{ср,о}$ ($K'_{ср,о}$) _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l=\overline{1,L}\right)$ [1)]	Результат контрольного измерения, $\overline{X}_l$	Аттестованное значение ОК, C_l	Результат контрольной процедуры, $K_{к,о_l}=\frac{\overline{X}_l-C_l}{\Delta_{л_l}}$; $K'_{к,о_l}=\frac{\overline{X}_l-C_l}{C_l}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб[3)]

[1)] L - число контрольных процедур.
[2)] Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".
[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в разделе 9.

Таблица 12 - Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности результатов анализа с применением метода добавок (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний)

Контрольный объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $K_{пр,н}$ _____ $K_{пр,в}$ _____
Предел действия $K_{д,н}$ _____ $K_{д,в}$ _____
Средняя линия $K_{ср}$ _____
Величина добавки С _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l=\overline{1,L}\right)$ [1)]	Результаты контрольных измерений		Результат контрольной процедуры, $K_{к_l}=\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_д$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб[3)]
	пробы с добавкой, $\overline{X}'_l$	рабочей пробы, $\overline{X}_l$			

[1)] L - число контрольных процедур
[2)] Указывают в виде "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".
[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в разделе 9.

Таблица 13 - Данные для построения контрольной карты для контроля погрешности результатов анализа с применением метода добавок (при построении контрольной карты в приведенных величинах или в относительных величинах)

Объект _____
Определяемый компонент _____
Методика измерений _____
Единица измерения _____
Период заполнения контрольной карты _____
Предел предупреждения $K_{пр,н,о}(K'_{пр,н,о})$ _____ $K_{пр,в,о}(K'_{пр,в,о})$ _____
Предел действия $K_{д,н,о}(K'_{д,н,о})$ _____ $K_{д,в,о}(K'_{д,в,о})$ _____
Средняя линия $K_{ср,о}(K'_{ср,о})$ _____

Номер контрольной процедуры l, $\left(l=\overline{1,L}\right)$ [1)]	Результаты контрольных измерений		Значение добавки, $C_{д_l}$	Результат контрольной процедуры, $K_{к,о_l}=\frac{\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_l}{\sqrt{\Delta^2_{\overline{X}'_l}+\Delta^2_{\overline{X}_l}}}$ $K'_{к,о_l}=\frac{\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_{д_l}}{\sqrt{\overline{X}'^2_l+\overline{X}^2_l}}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2)]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб[3)]
	пробы с добавкой, $\overline{X}'_l$	рабочей пробы, $\overline{X}_l$				

[1)] L - число контрольных процедур.
[2)] Указывают в виде: "сверх предела действия" или "сверх предела предупреждения".
[3)] Указывают выявленную ситуацию с учетом перечисленных в разделе 9.

При использовании других алгоритмов контроля данные для построения контрольной карты оформляют аналогично, используя таблицу 6.

Пример построения контрольной карты с использованием алгоритма контроля с применением ОК (при построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний) приведен в приложении Д.

8.3.5 На основе результатов контрольных процедур, рассчитанных в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах и полученных в течение временного диапазона при построении одной контрольной карты, находят (при необходимости) в соответствии с 8.3.6-8.3.9 оценку характеристики систематической погрешности лаборатории $\Delta'_{\text{сл}}$ (в единицах измеряемых содержаний) или $\Delta'_{\text{сл,отн}}$ (в относительных единицах).

Примечание − Оценке характеристики систематической погрешности лаборатории должен предшествовать анализ полученных данных. Не рекомендуется использование результатов контрольных процедур, выходящих за пределы действия.

8.3.6 Рассчитывают математическое ожидание систематической погрешности $\Theta'_{\text{л}}$ и ее СКО $\sigma'_{\text{Сл}}$ по формулам

$$\Theta'_{\text{л}} = \sum_{l=1}^{\text{L}} \frac{K_{\text{к}l}}{\text{L}}; \tag{30}$$

$$\sigma'_{\text{Сл}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{\text{L}} (K_{\text{к}l} - \Theta'_{\text{л}})^2}{\text{L}(\text{L} - 1)}}, \tag{31}$$

где $K_{\text{к}l}$ − результат контрольной процедуры в соответствии с 6.2.3 в зависимости от выбранного алгоритма реализации контрольной процедуры;

L − число контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории.

Примечание − Математическое ожидание систематической погрешности $\Theta'_{\text{л, отн}}$ и ее СКО $\sigma'_{\text{Сл, отн}}$ в относительных единицах (%) рассчитывают по формулам

$$\Theta'_{\text{л, отн}} = 100 \sum_{l=1}^{\text{L}} \frac{K'_{\text{к,о}l}}{\text{L}}; \tag{32}$$

$$\sigma'_{\text{Сл, отн}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{\text{L}} (K'_{\text{к,о}l} - \Theta'_{\text{л, отн}})^2}{\text{L}(\text{L} - 1)}}, \tag{33}$$

где $K'_{\text{к,о}l}$ - результат контрольной процедуры в относительных величинах.

8.3.7 Рассчитывают значение критерия Стьюдента *t:*

$$t = \frac{|\Theta'_{\text{л}}|}{\sigma'_{\text{Сл}}}. \tag{34}$$

Полученное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы f = L - 1 для доверительной вероятности P = 0,95. Значения $t_{табл}(f)$ приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Процентные точки распределения Стьюдента для доверительной вероятности P=0,95 (двусторонний критерий)

f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$	f	$t_{табл}(f)$
1	12,71	10	2,23	19	2,09	28	2,05
2	4,30	11	2,20	20	2,09	29	2,04
3	3,18	12	2,18	21	2,08	30	2,04
4	2,78	13	2,16	22	2,07	40	2,02
5	2,57	14	2,15	23	2,07	60	2,00
6	2,45	15	2,14	24	2,06	120	1,98
7	2,37	16	2,12	25	2,06		
8	2,31	17	2,11	26	2,06		
9	2,26	18	2,10	27	2,05		

Примечание − Если математическое ожидание систематической погрешности $\Theta'_{л,отн}$ и ее СКО $\sigma'_{С_л,отн}$ рассчитаны в относительных единицах, то значение t рассчитывают по формуле

$$t = \frac{\Theta'_{л,отн}}{\sigma'_{С_л,отн}}. \quad (35)$$

8.3.8 Если $t \le t_{табл}(f)$, то математическое ожидание систематической погрешности незначимо на фоне случайного разброса, и в этом случае его принимают равным нулю.

8.3.9 Оценку характеристики систематической погрешности лаборатории определяют по формуле

$$\Delta'_{Сл} = 2\sigma'_{Сл}, \text{ если } t \le t_{табл}(f), \quad (36)$$

или по формуле

$$\Delta'_{Сл,к}(\Delta'_{Сл,н}) = \Theta'_л \pm 2\sigma'_{Сл}, \text{ если } t > t_{табл}(f). \quad (37)$$

Оценку характеристики систематической погрешности лаборатории в относительных единицах (%) определяют по формуле

$$\delta'_{Сл} = 2\sigma'_{С_л,отн}, \text{ если } t \le t_{табл}(f), \quad (38)$$

или по формуле

$$\delta'_{Сл,к}(\delta'_{Сл,н}) = \Theta'_{л,отн} \pm 2\sigma'_{С_л,отн}, \text{ если } t > t_{табл}(f). \quad (39)$$

8.3.10 На основе определенных по результатам контрольных процедур за временной диапазон оценок характеристик внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории уста-

навливают оценку характеристики погрешности результатов анализа по формуле

$$\Delta'_{л} = 2\sqrt{(\sigma_{Rл})^2 + (\sigma'_{Cл})^2} = 2\sigma(\Delta'_{л}), \text{ если } t \le t_{табл}(f); \quad (40)$$

или по формуле

$$\Delta'_{л,в}(\Delta'_{л,н}) = \Theta'_{л} \pm 2\sigma(\Delta'_{л}), \text{ если } t > t_{табл}(f). \quad (41)$$

Оценку характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах рассчитывают по формуле

$$\delta'_{л} = 2\sqrt{(\sigma'_{Rл,отн})^2 + (\sigma'_{Cл,отн})^2} = 2\sigma(\delta'_{л}), \text{ если } t \le t_{табл}(f), \quad (42)$$

или по формуле $\delta'_{л,в}(\delta'_{л,н}) = \Theta'_{л,отн} \pm 2\sigma(\delta'_{л})$, , если $t > t_{табл}(f)$. (43)

Если $\frac{\sigma'_{Cл}}{\sigma'_{Rл}} \le \frac{1}{3}$, то $\sigma(\Delta'_{л})$ принимают равной $\sigma'_{Rл}$ (аналогично, если $\frac{\sigma'_{Cл,отн}}{\sigma'_{Rл,отн}} \le \frac{1}{3}$, то $\sigma(\delta'_{л})$ принимают равной $\sigma'_{Rл,отн}$).

8.3.11 Полученную оценку характеристики погрешности результатов анализа $\Delta'_{л}$ сравнивают с показателем точности результатов анализа $\Delta_{л}$.

Примечание - Если оценка характеристики погрешности результатов анализа $\delta'_{л}$ была установлена в относительных единицах (%), то в соответствии с настоящим пунктом и 8.3.12-8.3.15 ее сравнивают со значениями показателя точности результатов анализа $\delta_{л}$ и показателя точности методики измерений в относительных единицах (%).

8.3.12 Если $\Delta'_{л}$ удовлетворяет условию* $\Delta'_{л} \le \Delta_{л}$, то может быть принято одно из следующих решений:

а) принимают для следующего временного диапазона показатель точности результатов анализа, установленный ранее. Контрольные карты строят с установленными ранее границами регулирования;

б) устанавливают для следующего временного диапазона показатель точности результатов анализа, равный $\Delta'_{л}$ ($[\Delta'_{л,н}, \Delta'_{л,в}]$). Контрольные карты строят с границами регулирования, рассчитанными с использованием этого значения.

Если показатель точности результатов анализа $[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,в}]$ и/или его оценка $[\Delta'_{л,н}, \Delta'_{л,в}]$ установлены в виде несимметричного относительно нуля интервала, то условие $\Delta'_{л} \le \Delta_{л}$ принимает вид

$$\Delta'_{л,в} \le \Delta_{л,в}, \text{ и } \Delta'_{л,н} \ge \Delta_{л,н}. \quad (44)$$

8.3.13 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию

$$\Delta > \Delta'_л > \Delta_л, \quad (45)$$

где Δ - показатель точности методики измерений;

$\Delta_л$ - показатель точности результатов измерений, установленный расчетным путем по 4.7, то для следующего временного диапазона устанавливают показатель точности, равный $\Delta'_л$.

8.3.14 Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом в соответствии с РМГ 76 (приложение Б).

8.3.15 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию

$$\Delta'_л > \Delta_л, \quad (46)$$

где $\Delta_л$ - значение показателя точности результатов анализа, экспериментально установленное в лаборатории, то процесс анализа приостанавливают, выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие мероприятия.

Если показатель точности результатов анализа [$\Delta_{л,н}$, $\Delta_{л,в}$] и/или его оценка [$\Delta'_{л,н}$, $\Delta'_{л,в}$] установлены в виде несимметричного относительно нуля интервала, то условие $\Delta'_л > \Delta_л$ принимает вид

$$\Delta'_{л,н} < \Delta_{л,н} \text{ и/или } \Delta'_{л,в} \geq \Delta_{л,в}. \quad (47)$$

Если $\Delta'_л \leq \Delta$, процесс анализа допустимо не приостанавливать. В этом случае необходимо выяснить причины сложившейся ситуации и принять решение о значении показателя точности результатов анализа для следующего временного диапазона.

9 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация

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

9.2 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 подряд;

г) две из трех 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 $r_{ср} + \frac{r_{пр} - r_{ср}}{2}$ при контроле повторяемости, значение $R_{ср} + \frac{R_{пр} - R_{ср}}{2}$ - при контроле внутрилабораторной прецизионности).

9.3 В случае контрольных карт для контроля погрешности 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 трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;

д) четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения;

е) восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

9.4 При появлении одной из перечисленных в 9.2 или 9.3 ситуаций целесообразно приостановить процесс анализа, выяснить причины возникшей ситуации и внести необходимые коррективы.

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

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

10.2 Длительность контролируемого периода устанавливают в зависимости от общего числа измерений концентрации компонента в месяц. При числе измерений меньше 50, длительность контролируемого периода 1 год; при числе измерений от 50 до 100 в месяц, длительность контролируемого периода 6 месяцев, при числе измерений более 100 – 3 месяца.

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

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

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

10.5 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения измерений с применением ОК проводят следующим образом.

10.5.1 Выбирают ОК, соответствующий требованиям 6.2.1.

10.5.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений ОК (L ≥ 6) (см. 6.2). Контролируемый период устанавливают в соответствии с 10.2.

Контрольные измерения должны выполнять разные операторы в разные дни.

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

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L}; \quad (48)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X}_l - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}}; \quad (49)$$

$$\Theta'_л = \overline{\overline{X}} - C, \quad (50)$$

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

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

$$К_{ВП} = \mu(f)\,\sigma_{Rл}, \quad (51)$$

где f = L-1;

$\mu(f)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (приведен в таблице 15);

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

Таблица 15 – Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки для доверительной вероятности P=0,95, число степеней свободы f = L-1

f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$	f	$\mu(f)$
4	1,54	10	1,35	16	1,28	40	1,18
5	1,49	11	1,34	17	1,27	50	1,16
6	1,45	12	1,32	18	1,27	70	1,14
7	1,42	13	1,31	19	1,26	100	1,12
8	1,39	14	1,30	20	1,25		
9	1,37	15	1,29	30	1,21		

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

$$К_П = \sqrt{\frac{(t_{табл}(f)\cdot S_x)^2}{L} + \cdot\Delta_{сл}^{\,2}}, \qquad (52)$$

где $t_{табл}(f)$ – квантиль t распределения Стьюдента (приведен в таблице 14);

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

10.5.6 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной если выполняется условие:

$$S_x \le К_{ВП} \text{ и } \left| \Theta'_л \right| \le К_П . \qquad (53)$$

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

10.5.7 Регистрацию результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с использованием ОК оформляют в соответствии с таблицей В.1(приложение В).

10.6 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения измерений с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы проводят следующим образом:

10.6.1 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы проводят по результатам специального эксперимента, для этого отбирают природную воду в количестве достаточном для выполнения всех контрольных измерений (6 или 18) в течение всего контролируемого периода (10.2).

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

10.6.3 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений пробы и пробы с добавкой определяемого компонента (L≥6). Контроль должен быть равномерно распределен в течение контролируемого периода.

10.6.4 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}$ и $\overline{\overline{X}}'''$ 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 $S_x^д$ и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$ (значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и величиной добавки $C_д$) по формулам

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L}; \quad (54)$$

$$\overline{\overline{X}}''' = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l'''}{L}; \quad (55)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X}_l - \overline{\overline{X}})^2}{L-1}}; \quad (56)$$

$$S_x^д = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (\overline{X}_l''' - \overline{\overline{X}}''')^2}{L-1}}; \quad (57)$$

$$\Theta'_л = \overline{\overline{X}}''' - \overline{\overline{X}} - C_д, \quad (58)$$

где $\overline{X}_l$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений содержания i-ого компонента в рабочей пробе, i=1, ……, L;

$\overline{X}'''$ - среднее арифметическое результатов контрольных измерений содержания i-ого компонента в рабочей пробе с добавкой.

10.6.5 Рассчитывают нормативы контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$ и $К_{ВП}^д$ для доверительной вероятности P=0,95 по формулам

$$К_{ВП} = \mu(f)\sigma_{Rл1}, \quad (59)$$

$$К_{ВП}^д = \mu(f)\sigma_{Rл2}, \quad (60)$$

где $\sigma_{Rл1}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе;

$\sigma_{Rл2}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой.

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

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

$$К_П = \sqrt{\frac{(t_{табл}(f) \cdot S_x)^2}{L} + (\Delta_{сл1})^2 + \frac{(t_{табл}(f) \cdot S_x^д)^2}{L} + (\Delta_{сл2})^2}, \qquad (61)$$

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

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

10.6.7 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной если выполняется условие

$$S_x \le К_{ВП}, \quad S_x^д \le К_{ВП}^д \quad и \quad \left| \Theta'_л \right| \le К_П. \qquad (62)$$

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

10.6.8 Регистрацию результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием одной пробы) проводят в соответствии с таблицей В.2 приложения В.

10.7 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения измерений с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб проводят следующим образом.

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

10.7.2 При использовании данных оперативного контроля следует учитывать ограничения по содержанию определяемых компонентов в рабочих пробах и величинам добавок. Первоначальное содержание определяемых компонентов в рабочих пробах должно быть внутри аттестованного диапазона с постоянной погрешностью (должно различаться не более чем в 2 раза), а величина добавки должна быть одинаковой.

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

10.7.4 При проведении эксперимента используют:

- рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа;
- одну и ту же величину добавки, отвечающую требованиям по 6.4.2 для каждой пробы.

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

10.7.5 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности R_{Kl} и результат контрольной процедуры для контроля погрешности K_{Kl} по формулам

$$R_{к_l} = |\overline{X}_{1l} - \overline{X}_{2l}|, \quad (63)$$

$$K_{к_l} = \overline{X}_l''' - \overline{X}_{1l} - C_д. \quad (64)$$

10.7.6 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности S_{xR}, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$, статистические оценки математического ожидания систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории $Θ'_л$, СКО систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории S_C, норматив контроля систематической погрешности результатов анализа $К_{SC}$, полученных в конкретной лаборатории, норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа $К_П$ по формулам

$$S_{xR} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} R_{K,l}^{2}}{2L}}; \quad (65)$$

$$К_{ВП} = \mu(f)\sigma_{Rл}; \quad (66)$$

$$\Theta'_{л} = \sum_{l=1}^{L} \frac{К_{K,l}}{L}; \quad (67)$$

$$S_{C} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} (K_{k,l} - \Theta_{л})^{2}}{L(L-1)}} \quad (68)$$

$$К_{SC} = \mu(f)\frac{\Delta_{сл}}{2}; \quad (69)$$

$$К_{П} = \sqrt{(t_{табл}(f)S_{c})^{2} + \Delta_{сл}^{2}}, \quad (70)$$

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

$\Delta_{сл}$ – характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в основной рабочей пробе.

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

10.7.7 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняются следующие условия

$$S_{XR} \le К_{ВП}, \quad S_C \le К_{S_C} \text{ и } \Theta'_{л} \le К_{П}. \quad (71)$$

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

10.7.8 Регистрацию результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб проводят в соответствии с таблицей В.3 (приложение В).

10.8 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения измерений с применением метода разбавления и метода

разбавления с добавкой с использованием нескольких рабочих проб проводят следующим образом

10.8.1 В течение контролируемого периода выбирают пробы, отвечающие требованиям п.10.7.2,10.7.3 и имеющие одинаковую кратность разбавления.

10.8.2 Рассчитывают разность результатов контрольных измерений содержаний компонента в рабочей пробе и в разбавленной в η раз рабочей пробе по формуле (72), среднее арифметическое значение разностей результатов контрольных измерений содержаний компонента в рабочей пробе и в разбавленной в η раз рабочей пробе по формуле (73), СКО разности результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе и в разбавленной пробе S_x по формуле (74), норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{вп}$ по формуле (75)

$$\theta_{l,\text{р}} = \eta \cdot X' - X \qquad (72)$$

$$\overline{\theta}_{\text{р}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \theta_{l,\text{р}}}{L} \qquad (73)$$

$$S_{\text{х,р}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} \left(\theta_{l,\text{р}} - \overline{\theta}_{\text{л,р}} \right)^2}{L-1}} \qquad (74)$$

$$К_{ВП} = \mu \frown f \breve{\sigma}_{R\text{лх}}; \qquad (75)$$

10.8.3 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняется следующее условие

$$S_x \leq К_{вп} \qquad (76)$$

10.8.4 Для разбавленных проб с добавкой рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений содержания компонента в рабочей пробе, в разбавленной пробе и в пробе с добавкой, полученных по формуле (11), рассчитывают статистические оценки математического ожидания систематической погрешности лаборатории $\Theta'_{\text{л}}$, СКО систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории S_c,

норматив контроля систематической погрешности результатов анализа $К_{sc}$, полученных в конкретной лаборатории, норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа $К_п$ по формулам

$$\Theta'_л = \frac{\sum_{l=1}^{L} К_к}{L}, \quad (77)$$

$$S_c = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L}(К_к - \Theta'_л)^2}{L(L-1)}}, \quad (78)$$

$$К_{Sc} = \mu(f)\cdot\frac{\Delta_{Сл}}{2}, \quad (79)$$

$$К_п = \sqrt{(t_{табл}(f)\cdot S_c)^2 + \Delta^2_{Сл}} \quad (80)$$

10.8.5 Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполняются следующие условия

$$S_c \le К_{S_c} \quad (81)$$

$$\Theta'_л \le К_п. \quad (82)$$

10.8.6 Регистрацию результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода разбавления рабочей пробы и метода разбавления рабочей пробы с добавкой проводят в соответствии с таблицами В.4 - В.7 приложения В.

11 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

11.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят для всех методик измерений, в которых предусмотрено установление градуировочной характеристики.

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

11.4 Средствами контроля являются предусмотренные методикой измерений образцы для градуировки, т.е. стандартные образцы по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси по РМГ 60.

11.5 При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерение не менее трех образцов для градуировки, содержания измеряемого компонента в которых должны охватывать диапазон (поддиапазон) методики измерений (градуировочная характеристика для аттестованного диапазона (поддиапазона) выполняется с использованием кюветы одной длины). Концентрация одного из ОК должна соответствовать минимальной концентрации аттестованного диапазона методики измерений. Полученные результаты сравнивают с соответствующими точками первоначальной градуировочной характеристики.

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

$$K_к = |\overline{X} - C| \le \sigma_R , \qquad (83)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения;

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

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

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

11.9 Регистрацию результатов контроля стабильности градуировочной характеристики проводят в соответствии с таблицей Г.1 (приложение Г).

11.10 Способы построения градуировочной характеристики приведены в приложении Е.

12 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа проб донных отложений

12.1 Алгоритм контроля повторяемости измерений

12.1.1 Отобранную пробу донных отложений тщательно перемешивают, делят на две части и выполняют измерение в соответствии методикой измерений и получают результаты контрольных измерений X_1 и X_2.

12.1.2 Результат контрольной процедуры $r'_к$ рассчитывают по формуле

$$r_к = X_1 – X_2. \quad (84)$$

12.1.3 Процедура контроля предусматривает сравнение абсолютного расхождения $r_к$ между X_1 и X_2 результатами контрольных измерений с пределом повторяемости $r_{n.}$

12.1.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$|r_к| \le r_{n.} \quad (85)$$

12.1.5 Предел повторяемости, при отсутствии его регламентации в методике измерений может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q(P,n)\,\sigma_r, \quad (86)$$

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

σ_r – СКО повторяемости (показатель повторяемости методики измерений), заданное в НД на методику измерений.

12.1.6 При невыполнении условия (85) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (85) принимают меры по их устранению.

12.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности выполнения измерений с использованием метода варьирования навески

12.2.1 Оперативный контроль погрешности измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_К$ с нормативом контроля К.

12.2.2 Готовят две навески донных отложений с исходной и половинной массами компонента и выполняют измерения в соответствии с методикой.

12.2.3 Результат контрольной процедуры $К_К$ рассчитывают по формуле

$$К_К = X – X_0 \ , \qquad (87)$$

где X – результат измерения массовой доли определяемого компонента в пробе исходной массы, мг/кг;

X_0 – результат измерения массовой доли определяемого компонента в пробе половинной массы, мг/кг.

12.2.4 Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \sqrt{(\Delta_{лX})^2 + (\Delta_{лX_0})^2} \ , \qquad (88)$$

где $\Delta_{лX}$, $\Delta_{лX_0}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле определяемого компонента в пробе исходной массы и в пробе половинной массы, соответственно.

12.2.5 Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$|К_к| \le К. \qquad (89)$$

При невыполнении условия (89) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (89) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

12.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

12.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, рассчитывают по формуле

$$К_к = X''' – X – С_д, \qquad (90)$$

где X''' – результат контрольного измерения массовой доли определяемого компонента в пробе с известной добавкой, мг/кг;

X – результат контрольного измерения массовой доли определяемого компонента в рабочей пробе, мг/кг;

$С_д$ – величина добавки, мг/кг.

12.3.3 Норматив контроля К, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{X''})^2 + (\Delta_X)^2}\ , \qquad (91)$$

где $\Delta_{X''}$ и Δ_X - значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие массовой доли определяемого компонента в пробе с добавкой и в рабочей пробе, мг/кг.

12.3.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия

$$|К_к| \leq К. \qquad (92)$$

При невыполнении условия (92) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (92) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

13 Внутрилабораторный контроль сбора, обработки и выдачи гидрохимической информации

13.1 Общие положения

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

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

13.2 Контроль расчетов результатов анализов

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

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

Поэтому необходим визуальный и логический контроль получаемых результатов.

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

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

13.2.3 Логический контроль можно проводить как вручную, так и с помощью специальной программы автоматического контроля гидрохимической информации по двум алгоритмам: косвенному гидрохимическому и косвенному статистическому (согласно 13.4).

13.3 Контроль записи гидрохимической информации на бумажные и магнитные носители

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

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

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

13.3.3 На этапе ввода гидрохимической информации для компьютерной обработки появление ошибок может быть связано с работой оператора, нечетким выполнением требований по подготовке гидрохимических данных на машинных носителях.

13.3.4 При вводе данных с использованием автоматизированной информационной системы «Качество поверхностных вод» контроль осуществляется одновременно с вводом, при этом данные сразу преобразуются в структуру хранения, соответствующую требованиям информационной системы.

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

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

13.3.5 Синтаксический контроль должен обеспечить безошибочность отображения образцов журналов ГХЗ в соответствии с требованиями инструкций по подготовке гидрохимических данных в программе ГидрохимПК. Синтаксический контроль осуществляется соответствующими программными средствами и обеспечивает абсолютное исключение синтаксических ошибок.

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

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

Семантический контроль программными средствами осуществляется при первичном вводе гидрохимической информации в локальную базу данных.

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

13.3.7 Контроль в соответствии с 13.2 проводят в лабораториях, в соответствии с 13.3 – на вычислительном центре УГМС.

13.4 Критерии и виды контроля при выдаче гидрохимической информации

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

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

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

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

13.4.3 В основу косвенного статистического контроля положена проверка главных ионов по невязке суммы ионов, определяемых в результате анализа одной пробы воды. При этом необходимо учесть,

что при значениях минерализации воды более 20 ммоль/дм^3 КВЭ контроль по невязке суммы ионов может быть необъективным. Объясняется это тем, что при указанных значениях минерализации зависимость допустимого значения невязки от суммы ионов неустойчива.

13.4.4 Непосредственный статистический контроль состоит из проверки представляемых результатов анализов:

- по предельным значениям;
- с помощью статистических критериев.

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

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

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

14 Внешний контроль качества измерений

14.1 Внешний контроль качества для лабораторий Росгидромета в части поверхностных вод суши организует и проводит ГХИ в соответствии с Уставом и Положением о базовой организации метрологической службы Росгидромета, а также территориальные органы Росстандарта в рамках государственного метрологического надзора, экспертные организации, проводившие аккредитацию лаборатории в соответствии с правилами аккредитации, органы государственного надзора. Внешний контроль подразделяется на пассивный и активный.

14.2 Пассивный контроль качества – одна из форм внешнего контроля качества, основанная на обработке данных ВЛК, присылаемых сетевыми

лабораториями. Он предназначен для оценки и сравнения качества работы лабораторий и принятия управляющих решений.

14.3 Оценка качества работы сетевых лабораторий предусматривает проверку организации проведения ВЛК и оценку качества текущих измерений в каждой лаборатории.

14.3.1 Организацию проведения ВЛК в каждой лаборатории оценивает ГХИ в конце года по 5-балльной системе.

14.3.2 При оценке выполнения ВЛК учитывают:

а) своевременность представления в ГХИ материалов ВЛК по всем видам контроля;

б) правильность оформления отчетных материалов;

в) качество проведения контроля:

– полнота охвата всеми видами контроля определяемых в лаборатории показателей состава вод;

– правильность выполнения отдельных видов ВЛК;

– контролируемого периода;

– требуемого числа контрольных определений;

– правильного выбора добавки к пробам воды;

– алгоритмов контроля, приведённых в методиках измерений;

– принятия мер при неудовлетворительных результатах.

14.3.4 Отчетный год делится на 2 полугодия:

– I полугодие - IV квартал прошедшего календарного года и I квартал текущего года;

– II полугодие - II и III кварталы текущего года.

14.3.5 Сетевые лаборатории по полугодиям или в конце года (при общегодовом объеме проб менее 50 по каждому определяемому показателю) представляют материалы ВЛК в контролирующую организацию по формам приложений А, Б, В, Г и Ж.

14.3.6 Своевременное представление материалов ВЛК оцениваются 5 баллами, опоздание на каждые 10 дней снижает оценку на 1 балл.

Полнота выполнения всех видов контроля (по кварталам) за год для всех определяемых в лаборатории показателей оценивается следующим образом:

– в объеме свыше 80 % до 100 % - 5 баллов;

– в объеме свыше 50 % до 80 % - 4 балла;

– в объеме свыше 30 % до 50 % - 3 балла;

– в объеме менее 30 % - 2 балла.

14.3.7 Оценка выполнения ВЛК каждой лабораторией представляет собой среднее арифметическое из оценок по 14.3.2.

14.3.8 При неудовлетворительной организации выполнения ВЛК в конкретной лаборатории выясняют причины и разрабатывают план мероприятий по улучшению работы (консультации ГХИ, методические письма ГХИ, направление на стажировку сотрудников).

14.3.9 Работу сетевой лаборатории за год признают удовлетворительной при удовлетворительном качестве текущих измерений (по результатам оперативного контроля) и удовлетворительной организации ВЛК.

14.4 Активный контроль качества измерений – одна из форм внешнего контроля качества, предназначенная для обеспечения единства и достоверности результатов измерений в лабораториях, основанная на межлабораторном эксперименте путём рассылки контрольных проб.

14.4.1 Межлабораторный эксперимент проводят:

- для оценки уровня освоения сетевыми лабораториями вновь внедряемых методик измерений;
- для проверки единства и достоверности измерений компонентов природных вод;
- для аттестации вновь разработанных методик и уточнения метрологических характеристик методик уже используемых для анализа.

14.4.2 При проведении межлабораторного эксперимента контролирующая организация рассылает в лаборатории аттестованные растворы с сопроводительным письмом, в котором указывает цель проведения эксперимента, схему приготовлении образцов для контроля и форму представления результатов измерений.

14.4.3 Аттестованные растворы готовят из государственных стандартных образцов или из реактивов гарантированной чистоты.

14.4.4 При оценке технической компетентности лабораторий и достоверности выдаваемых ими результатов измерений используют Z- критерий

$$Z = \frac{|C_X - C|}{\Delta}, \qquad (93)$$

где C – заданная концентрация;

C_X – найденная концентрация;

Δ – допустимое отклонение от истинной концентрации (погрешность определения для заданной концентрации) из свидетельства об аттестации методики измерений.

Если значение $Z \leq 0{,}5$ результат оценивается 5-ю баллами, если $0{,}5 > Z \leq 1{,}0$ – 4-мя баллами, если $1{,}0 > Z \leq 1{,}5$ – 3-мя баллами, если $Z > 1{,}5$ – 2-мя баллами.

При этом результат, оцененный 3 баллами, является сомнительным, а результат, оцененный 2 баллами имеет грубую погрешность и требует принятия срочных корректирующих действий в работе лабораторий.

14.5 Результаты оценки выполнения ВЛК и ВНК доводятся до сведения руководителей лаборатории и публикуются в ежегодном Обзоре состояния работ сети наблюдений за загрязнённостью поверхностных вод суши Российской Федерации.

Приложение А
(обязательное)

Форма регистрации результатов анализа холостых проб

Т а б л и ц а А.1 − Результаты анализа холостых полевых проб _____
наименование лаборатории

Дата контроля	Контролируемый объект	Цель контроля*	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Норматив контроля (предел обнаружения определяемого компонента)	Результат контрольной процедуры (концентрация определяемого компонента) $\overline{X}$	Заключение о качестве холостой полевой пробы	Примечание**

* - Указывают, вид холостой пробы (общая холостая или холостые пробы, характеризующие загрязнение проботборников, посуды, фильтров, загрязнение пробы при транспортировке и хранении).

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

Т а б л и ц а А.2 − Результаты анализа холостых лабораторных проб _____
наименование лаборатории

Дата контроля	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Норматив контроля (предел обнаружения определяемого компонента)	Число холостых лабораторных проб за период контроля	Результат контрольной процедуры X	Заключение о качестве холостой пробы	Примечание*

* - Указывают причины неудовлетворительного качества холостой пробы и меры, принятые для их устранения.

Приложение Б
(обязательное)

Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа

Таблица Б.1 – Результаты оперативного контроля повторяемости _____

наименование лаборатории, год, квартал

Дата контроля, шифр пробы	Контролируемый объект	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Результаты параллельных анализов проб			Среднее значение результата измерения	Результат контрольной процедуры	Норматив контроля повторяемости, (предел повторяемости)	Заключение по результатам контроля
				X_1	…	X_n	$\overline{X}$	$r_к$	r_n	

Таблица Б.2 – Результаты оперативного контроля воспроизводимости _____

наименование лаборатории, год, квартал

Дата контроля		Шифр пробы	Контролируемый объект	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Результаты определений пробы		Среднее значение результата измерения	Результат контрольной процедуры	Норматив контроля воспроизводимости (предел воспроизводимости)	Заключение по результатам контроля
первичной	повторной					основной	повторной				
						X_1	X_2	$\overline{X}$	$R_к$	$R_л$	
Примечание – $R_л=0,84 \cdot R$ при $R= 2.77 \cdot \sigma_R$.											

Таблица Б.3 – Результаты оперативного контроля с применением ОК _____

наименование лаборатории, год, квартал

Дата контроля	Шифр пробы	Контролируемый объект	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Аттестованное значение ОК C	Результат измерения $\overline{X}$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля K	Заключение по результатам контроля

Таблица Б.4 – Результаты оперативного контроля с использованием метода разбавления в сочетании с методом добавок _____

наименование лаборатории, год, квартал

Дата контроля	Шифр пробы	Контролируемый объект	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Результат анализа рабочей пробы $\overline{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат анализа разбавленной пробы $\overline{X}'$	Значение добавки $C_д$	Результат анализа разбавленной пробы с добавкой $\overline{X}''$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля K	Заключение по результатам контроля

Таблица Б.5 – Результаты оперативного контроля с использованием метода добавок

_____

наименование лаборатории, год, квартал

Дата контроля	Шифр пробы	Контролируемый объект	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Результат анализа рабочей пробы $\overline{X}$	Величина добавки $C_д$	Результат анализа пробы с добавкой $\overline{X}'''$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля K	Заключение по результатам контроля

Таблица Б.6 – Результаты оперативного контроля с использованием метода разбавления

_____

наименование лаборатории, год, квартал

Дата контроля	Шифр пробы	Контролируемый объект	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Результат анализа рабочей пробы $\overline{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат анализа разбавленной пробы $\overline{X}'$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля K	Заключение по результатам контроля

Приложение В
(обязательное)

Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа

Таблица В.1 – Результаты контроля процедуры анализа с применением ОК

_____
наименование лаборатории, год, квартал

Дата	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Аттестованное значение ОК С	Результат контрольных измерений X_l	Среднее значение $\overline{X}$	СКО Sx	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$	Оценка систематической погрешности лаборатории $\Theta'_Л$	Норматив контроля правильности $К_П$	Заключение по результатам контроля

Таблица В.2 – Результаты контроля процедуры анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы _____
наименование лаборатории, год, квартал

Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Шифр пробы/ контролируемый объект, дата	Определяемый компонент, ед. изм.	Данные для контроля прецизионности с использованием с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб				Данные для контроля прецизионности с использованием результатов контрольных измерений пробы с внесенной добавкой определяемого компонента					Оценка систематической погрешности лаборатории	Норматив контроля правильности	Заключение по результатам контроля
			Результаты контрольных измерений X_l	Среднее значение $\overline{X}$	СКО S_X	Норматив контроля $К_{ВП}$	Величина добавки $С_д$	Результаты контрольных измерений X'''_l	Среднее значение $\overline{X}'''$	СКО $S^д_X$	Норматив контроля $К^д_{ВП}$	$\Theta'_Л$	$К_П$	

Таблица В.3 – Результаты контроля процедуры анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб _____

наименование лаборатории, год, квартал

Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Шифр пробы / контролируемый объект, дата	Определяемый компонент, ед. изм.	Данные для контроля прецизионности* с использованием результатов контрольных измерений рабочей пробы					Данные для контроля правильности с использованием результатов контрольных измерений пробы с внесенной добавкой определяемого компонента			Оценка систематической погрешности лаборатории	СКО систематической погрешности лаборатории	Норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории	Норматив контроля правильности	Выводы по результатам контроля
			Результаты контрольных измерений		Результаты контрольных процедур	СКО	Норматив контроля	Величина добавки	Результаты контрольных измерений проб с добавкой	Результаты контрольных процедур					
			Основного	Повторного											
			X_{1_i}	X_{2_i}	$R_К$	$S_х$	$К_{ВП}$	$С_д$	X'''_l	$К_{к_l}$	$\Theta'_л$	$S_с$	$К_{S_с}$	$К_п$	
* - указывать конкретно – повторяемость ($r_к$) или внутрилабораторная прецизионность (воспроизводимость) $R_к$.															

Таблица В.4 - Результаты контроля процедуры выполнения анализа с применением метода разбавления рабочей пробы (с использованием нескольких рабочих проб) _____

наименование лаборатории, год, квартал

Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Шифр пробы/ контролируемый объект, дата	Определяемый компонент, ед. изм.	Коэффициент разбавления	Результаты контрольных измерений		Результаты контрольных процедур		СКО	Норматив контроля	Выводы по результатам контроля
				рабочей пробы,	разбавленной пробы,					
			η	X_l	X'_l	$\theta_{l,р}$	$\overline{\theta}_р$	$S_{х,р}$	$К_{ВП}$	

Таблица В.5 - Результаты контроля процедуры выполнения анализа с применением метода разбавления рабочей пробы с добавкой к разбавленной пробе (с использованием нескольких рабочих проб)

_____
наименование лаборатории, год, квартал

Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Шифр пробы / контролируемый объект, дата	Определяемый компонент, ед. изм.	Данные для контроля разбавления с использованием с использованием результатов контрольных измерений рабочей пробы					Данные для контроля правильности с использованием результатов контрольных измерений пробы с внесенной добавкой определяемого компонента			Оценка систематической погрешности лаборатории	СКО систематической погрешности лаборатории	Норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории	Норматив контроля правильности	Выводы по результатам контроля
			Результаты контрольных измерений проб		Коэффициент разбавления	СКО	Норматив контроля	Величина добавки	Результаты контрольных измерений проб с добавкой	Результаты контрольных процедур					
			рабочей X_l	разбавленной X'_l	η	$S_{x,p}$	$K_{ВП}$	$C_д$	X''_l	$K_{к_l}$	$\Theta'_л$	S_c	K_{S_c}	$K_п$	

Таблица В.6 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа повторяемости с использованием нескольких рабочих проб

_____
наименование лаборатории, год, квартал

Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Шифр пробы, контролируемый объект, дата	Определяемый компонент, ед. изм.	Данные для контроля повторяемости с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Выводы по результатам контроля
			Результаты контрольных измерений		Результаты контрольных процедур	СКО $S_{X_r} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} r_{k_l}^2}{L}}$	Норматив контроля повторяемости $K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_{R_л}$	
			X_{1_l}	X_{2_l}	r_{k_l}			

Таблица В.7 – Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа внутрилабораторной прецизионности проб с использованием нескольких рабочих проб в _____
наименование лаборатории, год, квартал

Шифр пробы, контролируемый объект, дата	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Определяемый компонент, ед. изм.	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Выводы по результатам контроля
			Результаты контрольных измерений		Результаты контрольных процедур	СКО	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности	
			основного $\bar{X}_{1_l}$	повторного $\bar{X}_{2_l}$	$R_{к_l}$	S_x	$K_{ВП}$	

Приложение Г
(обязательное)

Форма регистрации результатов контроля стабильности градуировочной характеристики

Таблица Г.1 - Результаты контроля стабильности градуировочной характеристики _____
наименование лаборатории

Дата проведения контроля	Определяемый компонент	Обозначение НД на методику измерений и вариант выполнения анализа	Аттестованное значение образца для контроля C	Результат анализа образца для контроля $\overline{X}$	Результат контрольной процедуры $K_к$	Норматив контроля (показатель воспроизводимости) $\pm\sigma_R$	Заключение о стабильности градуировочной характеристики	Примечание*

* При нестабильности градуировочной характеристики указывают её причины и принятые меры, с указанием изменена или не изменена градуировочная характеристика.

Приложение Д
(справочное)

Пример построения контрольной карты Шухарта

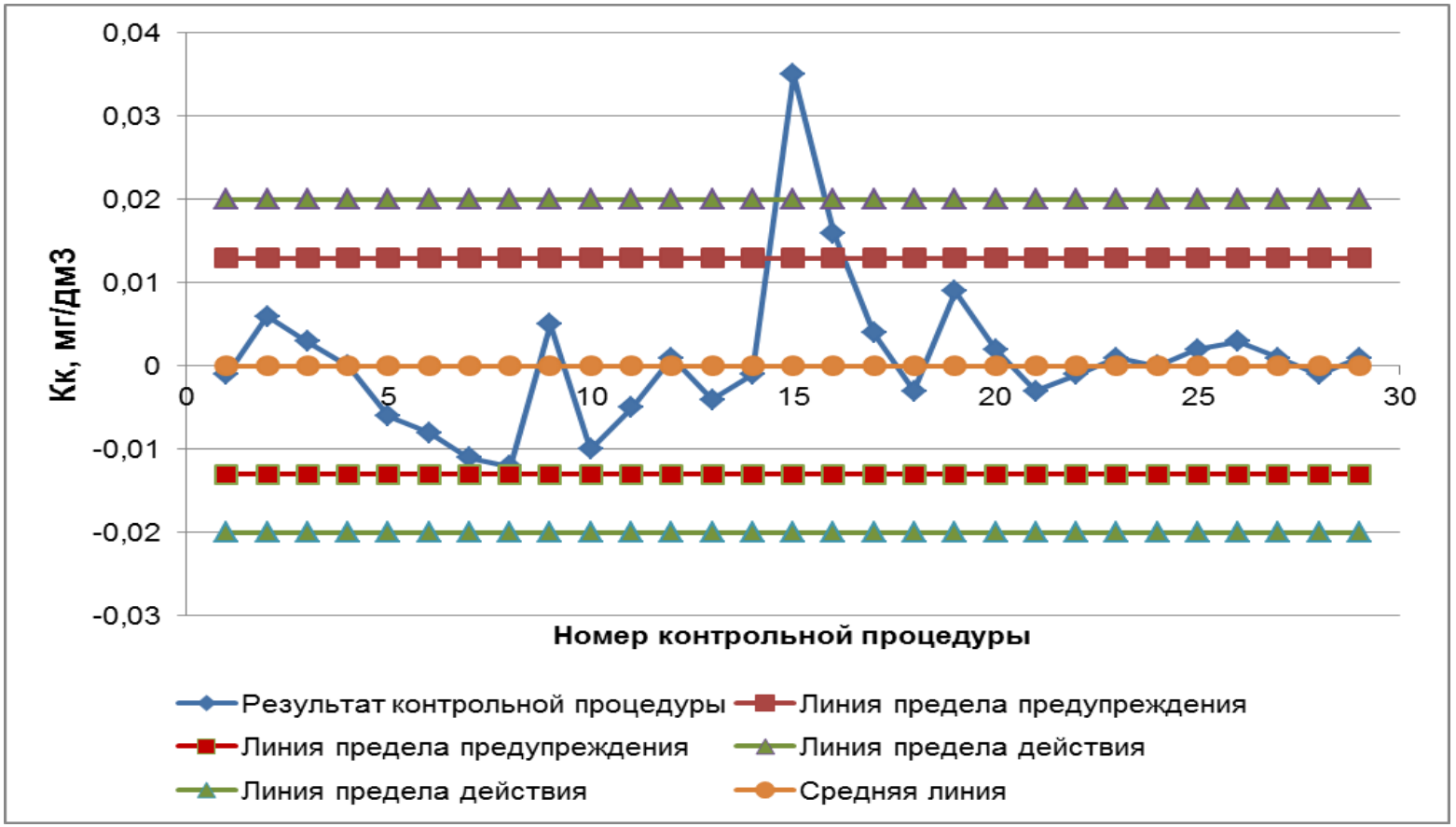

Рисунок Д.1 - Карта Шухарта для контроля погрешности с использованием ОК (в единицах измеряемых массовых концентраций). Определение содержания железа в природной воде (РД 52.24.358-2006)

Приложение Е
(рекомендуемое)

Способы установления градуировочной характеристики

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

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

- градуировочный график должен охватывать весь рабочий диапазон методики измерений;

- для фотометрических методов концентрация определяемого компонента в двух соседних градуировочных растворах должна отличаться не более чем на 30 % (при условии подчинимости закону Бугера—Ламберта—Бера) или на 10 % (в случае неподчинимости);

- в случае линейной или одноперменной зависимости анализ менее 6 градуировочных образцов дает неустойчивую характеристику, 7-9 образцов - градуировку хорошего качества, 13-14 образцов - градуировку очень хорошего качества.

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

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

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

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

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

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

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

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

Если разброс точек вокруг прямой слишком большой, то следует переделать всю серию определений. При 1-2 резко выпадающих точках их можно отбросить, заменив образцы для градуировки: один − для «выброшенной» концентрации, а два - для ближайших к ней.

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

Д.2.3 При расчетном способе выбирают предполагаемую модель зависимости измеряемой величины (например, оптической плотности А) от концентрации определяемого компонента. Чаще всего это прямолинейная зависимость типа $y = a + bx$. Чтобы найти значения параметров a и b, анализируют серию образцов для градуировки, концентрация (С) которых охватывает весь диапазон методики. Каждый из n образцов обрабатывают в соответствии с методикой измерений, измеряют аналитический сигнал и записывают среднее значение y. Таким образом, имеют n значений концентраций x (x_1,...,$x_п$) и n значений оптической плотности y (y_1,...,$y_п$). Далее рассчитывают параметры a и b (с использованием прикладных программных продуктов). При незначимости параметра a уравнение будет иметь вид $y=bx$.

Приложение Ж
(обязательное)

Пример сводной таблицы по внутреннему контролю качества измерений

Таблица .1 – Сводная таблица по внутреннему контролю качества измерений в _____ лаборатории за год (полугодие)

Определяемый показатель	Общее количество измерений компонента в рабочих пробах за год (полугодие)	Диапазон наблюдаемых концентраций компонента в рабочих пробах, ед. измерений	Шифр методики	Диапазон концентраций компонента в соответствии с методикой, ед. измерений	Количество измерений контрольных проб	Используемые алгоритмы	
						оперативного контроля	статистического контроля
Азот аммонийный	129	0,55 – 1,50 мг/дм^3	РД 52.24.383–2005	0,02-1,00, мг/дм^3	12	Повторяемость, добавка к пробе	Проверка подконтрольности процедуры анализа

Ключевые слова: контроль качества пробоотбора, алгоритм оперативного контроля; карты Шухарта; внутрилабораторный контроль; контроль повторяемости, контроль стабильности, контроль внутрилабораторной прецизионности, контроль погрешности

Лист регистрации изменений

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