МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ
СТАНДАРТИЗАЦИИ

РМГ 76—
2004

Государственная система обеспечения
единства измерений

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—97* «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о рекомендациях

1 РАЗРАБОТАНЫ Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)

2 ВНЕСЕНЫ Государственным комитетом Российской Федерации по стандартизации и метрологии (Госстандартом России)

3 ПРИНЯТЫ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 26 от 8 декабря 2004 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Министерство торговли и экономического развития Республики Армения
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Агентство «Узстандарт»
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 марта 2006 г. № 31-ст рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004 введены в действие в качестве рекомендаций по метрологии Российской Федерации с 1 сентября 2006 г.

5 Настоящие рекомендации разработаны с учетом основных нормативных положений МИ 2335—2003 «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа»

6 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2010 г.

---

* С 1 мая 2010 г. введен в действие ГОСТ 1.2—2009.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящих рекомендаций, изменениях и поправках к ним, а также тексты изменений и поправок публикуются в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящих рекомендаций соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2006
© Стандартинформ, 2011

В Российской Федерации настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Общие положения 3
5 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа 9
6 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт 15
7 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа 39
8 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа 47
Приложение А (справочное) Обозначения и сокращения 51
Приложение Б (рекомендуемое) Общие требования к организации эксперимента по установлению показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории 53
Приложение В (рекомендуемое) Методы оценки показателей качества результатов анализа 55
Приложение Г (справочное) Статистические таблицы 63
Приложение Д (рекомендуемое) Расчет результатов контрольных процедур и нормативов контроля при оперативном контроле процедуры анализа (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала) 65
Приложение Е (рекомендуемое) Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа 67
Приложение Ж (справочное) Значения неопределенности оценки характеристик контролируемых показателей качества результатов анализа 68
Приложение И (рекомендуемое) Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля — пределов действия и предупреждения, средней линии — при построении контрольных карт Шухарта (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала) 71
Приложение К (справочное) Примеры построения контрольных карт Шухарта 75
Приложение Л (рекомендуемое) Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа 79
Приложение М (рекомендуемое) Форма регистрации результатов выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием рабочих проб 81
Библиография 82

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЙ СТАНДАРТИЗАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

State system for ensuring the uniformity of measurements.
Internal control of quantitative chemical analysis results' accuracy

Дата введения — 2006—09—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации определяют порядок и содержание работ по внутрилабораторному (внутреннему) контролю качества результатов количественного химического анализа (далее — анализ) при реализации в отдельной лаборатории конкретной методики с установленными показателями качества.

Рекомендации разработаны с учетом и в развитие требований [1], [2], [3], [4], [5], РМГ 61.

Положения настоящих рекомендаций могут быть использованы для проведения работ по внутрилабораторному контролю качества результатов испытаний веществ и материалов, получаемых в соответствии с методами испытаний с установленными показателями качества.

Обозначения и сокращения, использованные в настоящих рекомендациях, приведены в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные нормативные документы:

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

РМГ 43—2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений»

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

РМГ 61—2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

МИ 1317—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2881—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание — При пользовании настоящими рекомендациями целесообразно проверить действие ссылочных межгосударственных нормативных документов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящими рекомендациями следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящих рекомендациях применены термины «результат анализа», «условия повторяемости», «условия воспроизводимости», «повторяемость (сходимость) анализа», «предел повторяемости», «воспроизводимость анализа», «предел воспроизводимости», «систематическая погрешность методики анализа», «нормы погрешности», «требуемая точность анализа», «гарантируемая точность анализа», «принятое опорное значение», «погрешность результата анализа (результата единичного анализа)» по РМГ 61, а также следующие термины с соответствующими определениями с учетом [1], РМГ 61, МИ 1317:

3.1

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

[РМГ 61—2003, статья 3.4]

Примечание — Аналог термина «результат единичного анализа» — «результат измерения» по [1].

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

3.3 **результат контрольного измерения:** Среднее арифметическое значение результатов контрольных определений, полученных в условиях повторяемости.

Примечания

1 Число контрольных определений соответствует числу параллельных определений, установленному нормативным документом (НД) на методику анализа.

2 Если НД на методику анализа не предусмотрено получение результата анализа как среднего из результатов единичного анализа (параллельных определений), результат контрольного определения является собственно результатом контрольного измерения.

3.4 **показатели качества методики анализа (показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости методики анализа):** Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого результата из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа[1]), полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализа (далее — приписанные характеристики погрешности методики анализа и составляющих погрешности методики анализа).

Примечания

1 Приписанные характеристики погрешности характеризуют гарантированную точность методики анализа.

2 Эквивалентом приписанной характеристики погрешности является неопределенность. Согласно [6] неопределенность — это параметр, связанный с результатом измерения (в данном случае — анализа) и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Способы выражения и методы оценки неопределенности даны в [6], [7], РМГ 43. При этом эквивалентом расширенной неопределенности является интервальная оценка приписанной характеристики погрешности, стандартной неопределенности — точечная оценка приписанной характеристики погрешности (см. таблицу 1).

3.5 **показатели качества результатов анализа (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории) — показатель точности, показатель правильности (оценка систематической погрешности лаборатории), показатель повторяемости, показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа:** Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого результата из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа[1]), полученного при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории (далее — характеристики погрешности результатов анализа и ее составляющих).

Примечание — При реализации конкретной методики анализа в лаборатории для отдельно полученного результата анализа может быть определена статистическая оценка характеристики погрешности результатов анализа.

3.6 **статистические оценки характеристик погрешности результатов анализа:** Значения характеристик погрешности результатов анализа, отражающие близость отдельного экспериментально полученного результата анализа к истинному (или в его отсутствие принятому опорному) значению измеряемой характеристики (с учетом МИ 1317).

---

[1] Используют для показателя повторяемости.

3.7 **прецизионность:** Степень близости друг к другу независимых результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных установленных условиях ([1]).

3.8 **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, формирующих разброс результатов анализа при применении методики в конкретной лаборатории (с учетом [1]).

3.9 **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.

3.10 **стандартное (среднее квадратическое) отклонение внутрилабораторной прецизионности:** Среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (с учетом [1]).

3.11 **предел внутрилабораторной прецизионности:** Допускаемое для принятой вероятности *P* абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности.

3.12 **систематическая погрешность лаборатории (при реализации конкретной методики анализа):** Разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в отдельной лаборатории, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным) значением измеряемой характеристики (с учетом [1]).

3.13 **норматив контроля:** Числовое значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или не соответствующим) установленным требованиям.

4 Общие положения

4.1 Цели внутреннего контроля качества результатов анализа — обеспечение необходимой точности[1)] результатов текущего анализа и экспериментальное подтверждение лабораторией своей технической компетентности.

4.2 Необходимым этапом обеспечения качества результатов анализа является контроль наличия в лаборатории условий для проведения анализа. К факторам контроля относятся:

- сроки поверки (калибровки) средств измерений (СИ);
- сроки аттестации испытательного оборудования;
- условия хранения и сроки годности экземпляров стандартных образцов (СО);
- условия и сроки хранения реактивов, материалов, растворов, образцов проб;
- соответствие экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости;
- стабильность градуировочной характеристики;
- качество реактивов с истекшим сроком хранения;
- условия и правила отбора проб и их доставки (при необходимости);
- качество дистиллированной воды и т. п.

4.3 Внутренний контроль качества результатов анализа проводят для методик анализа с установленными НД показателями качества, допущенных к применению в установленном порядке.

4.4 Организация внутреннего контроля и расчет нормативов внутреннего контроля основаны на использовании показателей качества результатов анализа, обеспечиваемых в лаборатории при реализации методик анализа. При этом показатели качества результатов анализа должны соответствовать показателям качества используемых в лаборатории методик анализа.

Примечание — Организация внешнего контроля и расчет нормативов внешнего контроля, в том числе при проверке квалификации лаборатории посредством межлабораторных сличений, основаны на использовании показателей качества методик анализа.

[1)] Обеспечение точности результатов анализа не ниже гарантируемой точности методики анализа, следовательно — требуемой точности анализа.

4.5 Номенклатура и формы представления показателей качества методик анализа и соответствующих показателей качества результатов анализа при реализации методик в конкретной лаборатории — согласно таблице 1.

Таблица 1 — Показатели качества методики анализа и показатели качества результатов анализа (при реализации методики анализа в конкретной лаборатории)

Показатели качества методики анализа (по РМГ 61)	Показатели качества результатов анализа
Показатель точности методики анализа: 1) границы ($\Delta_н$, $\Delta_в$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P, — интервальная оценка, или $\pm\Delta$, P, при $\Delta = \lvert\Delta_н\rvert = \lvert\Delta_в\rvert = z\sigma(\Delta)$; 2) $\sigma(\Delta)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих методику, — точечная оценка	Показатель точности результатов анализа: 1) границы ($\Delta_{л,\,н}$, $\Delta_{л,\,в}$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P, — интервальная оценка, или $\pm\Delta_л$, P, при $\Delta_л = \lvert\Delta_{л,\,н}\rvert = \Delta_{л,\,в} = z\sigma(\Delta_л)$, где z — квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P; 2) $\sigma(\Delta_л)$ — СКО погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики, — точечная оценка
Показатель правильности методики анализа (оценка систематической погрешности методики анализа): 1) Θ, $\sigma(\Delta_c)$, где Θ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности методики анализа; $\sigma(\Delta_c)$ — СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа — точечная оценка. Примечание — НД на методику анализа может устанавливать введение Θ в результат анализа в качестве поправки; 2) границы ($\Delta_{c,\,н}$, $\Delta_{c,\,в}$), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P, — интервальная оценка, или $\pm\Delta_c$, P, при $\Delta_c = \lvert\Delta_{c,\,н}\rvert = \Delta_{c,\,в} = z\sigma(\Delta_c)$	Показатель правильности результатов анализа (оценка систематической погрешности лаборатории): 1) $\Theta_л$, $\sigma_{c_л}$, где $\Theta_л$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории; $\sigma_{c_л}$ — СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории, — точечная оценка. Примечание — $\Theta_л$ может быть введена в результат анализа в качестве поправки; 2) границы ($\Delta_{c_л,\,н}$, $\Delta_{c_л,\,в}$), в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P, — интервальная оценка, или $\pm\Delta_{c_л}$, P, при $\Delta_{c_л} = \lvert\Delta_{c_л,н}\rvert = \Delta_{c_л,в} = z\sigma_{c_л}$
Показатель повторяемости методики анализа: 1) σ_r — СКО результатов единичного анализа, полученных по методике в лабораториях в условиях повторяемости, — точечная оценка; 2) предел повторяемости — r_n для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа	Показатель повторяемости результатов анализа: 1) $\sigma_{r_л}$ — СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в конкретной лаборатории, — точечная оценка; 2) предел повторяемости — $r_{n_л}$ для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории. Принято: $\sigma_{r_л} = \sigma_r$; $r_{n_л} = r_n$
Показатель воспроизводимости методики анализа: 1) σ_R — СКО всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости, — точечная оценка;	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа: 1) $\sigma_{R_л}$ — СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в конкретной лаборатории, — точечная оценка;

Окончание таблицы 1

Показатели качества методики анализа (по РМГ 61)	Показатели качества результатов анализа
2) предел воспроизводимости — R (для двух результатов анализа)	2) предел внутрилабораторной прецизионности — $R_л$ (для двух результатов анализа)

Примечания

1 Если НД на методику анализа установлена процедура введения поправки Θ в результат анализа, то при внутреннем контроле используют «исправленные» результаты анализа и соответствующие им показатели качества.

2 Если показатель точности результатов анализа установлен в виде интервала $[\Delta_{л,\,н}, \Delta_{л,\,в}]$ с несимметричными границами $\left(\left|\Delta_{л,н}\right| \neq \left|\Delta_{л,\,в}\right|\right)$, то $\Delta_{л,\,в} = \Theta_л + z\sigma(\Delta_л)$, $\Delta_{л,\,н} = \Theta_л - z\sigma(\Delta_л)$.

4.6 При организации эксперимента по оцениванию показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории подлежат учету требования, приведенные в приложении Б.

Рекомендуемые алгоритмы оценивания характеристик погрешности, внутрилабораторной прецизионности, систематической погрешности лаборатории — в соответствии с приложением В.

4.7 Допустимо (при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа при реализации методик с установленными показателями качества применительно к номенклатуре объектов анализа и контролируемых в них показателей) показатели качества результатов анализа при внедрении процедуры внутреннего контроля (на стадии 1-го этапа) устанавливать расчетным способом на основе выражений (исходя из предположения симметричности и одномодальности распределения погрешности результатов анализа и при условии $|\Delta_н| = \Delta_в = \Delta$):

$\Delta_л = 0{,}84\Delta$[1]; $R_л = 0{,}84R$[1]; $\left(\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}\right)$; $\Delta_{c_л} = 0{,}84\,\Delta_c$[1]

или $R_л = 0{,}84R$; $\left(\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1{,}2}\right)$; $\Delta_л = \Delta$; $\Delta_{c_л} = 2\sqrt{\frac{\Delta^2}{4} - \sigma^2_{R_л}}$ (при внедрении в лаборатории контроля стабильности результатов анализа с применением контрольных карт Шухарта по 6.3).

По мере накопления информации в процессе внутреннего контроля расчетные значения показателей качества результатов анализа подлежат уточнению с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений. Фактически обеспечиваемые значения показателей качества результатов анализа оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б).

Примечание — Если НД на методику анализа показатели качества методики заданы как $\pm\Delta$, r, R и в явном виде не установлен показатель правильности методики анализа, то его значение может быть найдено из выражения

$$\Delta_c = 2\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 - \left(\frac{R}{2{,}77}\right)^2}.$$

4.8 Элементами системы внутреннего контроля являются:

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

4.9 Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет исполнитель анализа с целью проверить готовность лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативно оценить качество результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.

4.10 Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

- при внедрении методики;

---

[1] За показатели качества результатов анализа приняты соответствующие показатели качества методики анализа для доверительной вероятности $P = 0{,}90$.

- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (смена партии реактивов, использование СИ после ремонта и т. д.);

- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы (в соответствии с процедурой, описанной в разделе 5 [5], МИ 2881);

- с каждой серией рабочих проб (при наличии достаточного парка СО и установившейся традиции организации контроля, например, при анализе черных металлов, сплавов).

Примечания

1 Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа по 4.12 (результаты контрольных измерений, полученные при повторной реализации контрольных процедур по 5.5—5.9, использованию не подлежат).

2 Использование результатов контрольных измерений, выполняемых одновременно с каждой серией рабочих проб, позволяет осуществлять:

- при оперативном контроле процедуры анализа — оценку качества результатов анализа рабочих проб соответствующей серии;

- при контроле стабильности результатов анализа с применением контрольных карт — оперативное управление качеством анализа (применяя установленные при работе с контрольными картами правила рассмотрения возникающих ситуаций).

4.11 Контроль стабильности результатов анализа проводят в целях подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом.

4.12 Контроль стабильности результатов анализа может предусматривать следующие формы:

1) контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, реализуемый путем контроля и поддержания на требуемом уровне:

- погрешности результатов анализа[1)];

- внутрилабораторной прецизионности[2)];

- повторяемости результатов параллельных определений;

2) периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа;

3) выборочный статистический контроль (по альтернативному признаку) внутрилабораторной прецизионности, погрешности результатов анализа, полученных за определенный период времени.

На основе данных, полученных при контроле стабильности результатов анализа, могут быть установлены значения характеристик внутрилабораторной прецизионности, систематической погрешности лаборатории, погрешности результатов анализа, фактически обеспечиваемые в лаборатории, и проведено их сопоставление с ранее установленными значениями.

4.13 Внутренний контроль всех видов основан на информации, получаемой в процессе реализации контрольных процедур — процедур оценок погрешности или ее составляющих с использованием контрольных измерений (определений), выполненных с применением средств контроля.

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

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

4.15 В качестве средств контроля могут быть использованы:

- образцы для контроля (ОК): СО по ГОСТ 8.315 или аттестованные смеси (АС) по РМГ 60;

- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;

- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении;

- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении, с известной добавкой определяемого компонента;

[1)] Если результат анализа представляет собой среднее значение из результатов единичного анализа, то понятие «контроль погрешности результатов анализа» идентично понятию «контроль систематической погрешности результатов единичного анализа» по [5].

[2)] Допустимо контроль внутрилабораторной прецизионности осуществлять путем контроля промежуточной прецизионности для всех факторов (время, исполнитель, экземпляр СИ и т. д.), формирующих внутрилабораторную прецизионность.

- контрольные пробы (однородные, стабильные и адекватные по составу рабочим пробам);
- контрольные методики (другие методики анализа с установленными показателями качества);
- рабочие пробы стабильного состава (как минимум на время получения результатов контрольных измерений для формирования контрольной процедуры).

Примечание — При проведении оперативного контроля процедуры анализа используют средства контроля с известными исполнителю метрологическими характеристиками. При проведении контроля стабильности результатов анализа средства контроля выдают исполнителям в шифрованном виде[1]. Средства контроля при этом шифруют как обычные рабочие пробы.

4.16 Алгоритм проведения отдельно взятой контрольной процедуры выбирают с учетом:
- контролируемого показателя качества результатов анализа (показателя повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности результатов анализа);
- наличия средств контроля;
- специфики метода анализа.

4.17 В процессе выполнения отдельно взятой контрольной процедуры предусматривают: при контроле повторяемости — выполнение *n* параллельных определений одной пробы, при контроле внутрилабораторной прецизионности — выполнение основного 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: ОК; рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы, разбавленной рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы с добавкой; рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы; рабочей пробы, проанализированной разными методами.

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

Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа приведены в разделе 5.

4.19 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт является визуальным средством наблюдения за динамикой изменений показателей качества результатов анализа, последующего установления причин этого изменения и оперативного управления качеством анализа на основе установленных при работе с контрольными картами правил рассмотрения возникающих ситуаций.

4.20 Информация о статистических оценках показателей качества результатов анализа, получаемая при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, позволяет провести достоверную оценку систематической погрешности лаборатории, СКО внутрилабораторной прецизионности и в целом погрешности результатов анализа.

4.21 Процедуры контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт и оценки на основе получаемой информации показателей качества результатов анализа приведены в разделе 6.

4.22 Контроль стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа является средством проверки качества результатов анализа на основе фиксированного, как правило небольшого, числа контрольных измерений.

4.23 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа применяют при: многообразии анализируемых объектов и определяемых компонентов в лаборатории; частой их сменяемости; эпизодичности контроля объектов; отсутствии стабильных во времени и по составу проб и т. п.

4.24 Процедуры контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа приведены в разделе 7.

4.25 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля (ВСК) качества результатов анализа по альтернативному признаку является средством проверки качества результатов анализа рабочих проб, полученных за определенный период времени (далее — контролируемый период)[2].

Примечание — Результаты ВСК позволяют, при необходимости, решать задачу приемки (либо забракования, либо повторного анализа) партии рабочих проб, проанализированных за контролируемый период.

---

[1] Допускают использование для контроля нешифрованных средств контроля, если применяемая в лаборатории методика анализа полностью автоматизирована.

[2] Контролируемый период может быть определен: установленными периодами отчетности, графиками плановых проверок деятельности лаборатории контролирующими органами, периодом времени, необходимым для анализа партии рабочих проб, подлежащей оценке (приемке или забракованию) по результатам контроля, и т. п.

4.26 Алгоритм ВСК по альтернативному признаку приведен в разделе 8.

4.27 Если оперативный контроль процедуры анализа проводят с каждой серией рабочих проб, то для обоснованных выводов о качестве результатов анализа, получаемых в лаборатории, допустимо при организации контроля стабильности результатов анализа ограничиться проведением контроля стабильности внутрилабораторной прецизионности результатов анализа на рабочих пробах с использованием контрольных карт Шухарта или ВСК по альтернативному признаку.

4.28 Оцененные в процессе контроля стабильности показатели качества результатов анализа, принимаемые за основу при расчете нормативов внутреннего контроля на последующий период контроля, оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б). При этом ранее действовавший протокол аннулируют.

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

4.30 В лаборатории должно быть назначено лицо, ответственное за организацию и проведение внутреннего контроля качества результатов анализа. Допускают возложение указанных функций на управляющего по качеству лаборатории, который несет ответственность за внедрение системы качества лаборатории и ее постоянное функционирование.

4.31 Внутренний контроль результатов анализа осуществляют в соответствии с программой, которая должна отражать:

- используемые в лаборатории формы, алгоритмы контроля качества результатов анализа применительно к контролируемым объектам и определяемым компонентам, диапазонам анализа рабочих проб, с учетом реализуемых методик анализа;
- принятые алгоритмы проведения контрольных процедур;
- используемые средства контроля.

Примечания

1 Если в лаборатории внедрена методика анализа для одновременного определения нескольких компонентов с использованием одного СИ, то допускают проведение контроля стабильности результатов анализа применительно к одному выбранному компоненту при условии установленной связи между результатами анализа этого компонента и других, определяемых по методике.

2 Если НД на методику анализа устанавливает несколько возможных процедур для получения результата анализа (например, получение результата анализа с учетом процедуры экстракции пробы либо без ее проведения), то контроль стабильности результатов анализа проводят для каждой применяемой в лаборатории процедуры.

4.32 Процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при реализации методик в лаборатории, процедуры организации, используемые элементы, формы и алгоритмы проведения внутреннего контроля являются составной частью системы качества лаборатории, документально оформляемой в виде Руководства по качеству лаборатории с учетом требований [8].

Примечания

1 Допустимо процедуры организации и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории оформлять отдельной инструкцией с соответствующей ссылкой на нее в Руководстве по качеству.

2 Допустимо процедуры организации и алгоритмы проведения внутреннего контроля оформлять отдельной инструкцией с соответствующей ссылкой на нее в Руководстве по качеству.

3 При организации внутреннего контроля подлежат учету алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа, периодичность проведения контрольных измерений при условии их установления НД на методику анализа.

4.33 Внедрение в лаборатории внутреннего контроля, обеспечивающего стабильность результатов анализа, позволяет в протоколах анализа, выдаваемых лабораторией, использовать рекомендованную в РМГ 61 (подраздел 5.3) форму представления результатов анализа:

$$\overline{X} \pm \Delta_л,$$

где $\overline{X}$ — результат анализа;

$\pm\Delta_л$ — характеристика погрешности результатов анализа, установленная при реализации методики в лаборатории и закрепленная протоколом по Б.5 (приложение Б).

5 Алгоритмы оперативного контроля процедуры анализа

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

Примечание — Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведен по указанию ответственного за внутренний контроль.

5.2 Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- выбор контрольной процедуры (если алгоритм оперативного контроля процедуры анализа не установлен НД на методику анализа);
- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет (установление) норматива контроля;
- реализацию решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля, принятие решений по результатам контроля).

5.3 Контрольные процедуры могут быть реализованы с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа.

5.4 Рекомендации по выбору контрольной процедуры для контроля погрешности результатов анализа

5.4.1 Использование контрольной процедуры для контроля погрешности (КПКП) с применением ОК наиболее предпочтительно, так как позволяет исполнителю оценить выполнение процедуры анализа в целом. КПКП применяют при наличии ОК либо возможности и экономической целесообразности их создания в лаборатории для осуществления процедур внутреннего контроля качества результатов анализа.

5.4.2 КПКП с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками и разбавленных проб, адекватных анализируемым пробам, и при отсутствии возможности по условиям методики анализа или экономической нецелесообразности применять другие способы контроля погрешности.

Примечания

1 Допускают применение только метода добавок (только метода разбавления пробы), если установлена (например, по результатам оценки показателя точности результатов анализа при реализации методики в лаборатории, на основе архивных данных) незначимость постоянной части систематической погрешности лаборатории (варьируемой части систематической погрешности лаборатории) на фоне характеристики внутрилабораторной прецизионности.

2 Накопление информации по результатам применения метода добавок совместно с методом разбавления пробы может позволить перейти на использование только метода добавок либо только метода разбавления пробы.

5.4.3 КПКП с применением контрольной методики анализа используют при наличии в лаборатории другой хорошо опробованной методики, как правило обладающей более высокой точностью по отношению к контролируемой методике. При этом подлежит учету экономическая целесообразность применения данного способа по сравнению с другими способами контроля.

5.5 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности с применением образцов для контроля

5.5.1 КПКП с применением ОК

5.5.1.1 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 — не более одной трети от характеристики погрешности результатов анализа.

5.5.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результат контрольного измерения[1)] аттестованной характеристики образца для контроля $\overline{X}$ и сравнивают его с аттестованным значением C.

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

5.5.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X} - C.$$

5.5.2 Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm\Delta_л$ — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее аттестованному значению ОК.

Примечание — Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения $K_в$ и нижнего значения $K_н$ норматива контроля проводят в соответствии с приложением Д.

5.5.3 Реализация решающего правила контроля

5.5.3.1 Сопоставляют результат контрольной процедуры с нормативом контроля.

5.5.3.2 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

Примечание — Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_н \le K_к \le K_в.$$

5.6 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

5.6.1 КПКП с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

5.6.1.1 При применении метода добавок совместно с методом разбавления пробы погрешности, обусловленные операциями разбавления и введения добавок, а также погрешности СИ, используемых для разбавления и введения добавок, не являются статистически значимой частью погрешности результатов измерений содержания компонента.

5.6.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений[1)] содержания компонента в трех контрольных образцах:

- в рабочей пробе — $\overline{X}$,

- в рабочей пробе, разбавленной в η раз, — $\overline{X}'$,

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

Значения добавки $C_д$ и коэффициента разбавления η удовлетворяют условиям:

$$\overline{X} - \frac{\overline{X}}{\eta} > (\Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}),$$

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

$$C_д > \Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}} + \Delta_{л,\left(\frac{\overline{X}}{\eta}+C_д\right)},$$

где $\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}$, $\pm\Delta_{л,\left(\frac{\overline{X}}{\eta}+C_д\right)}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе, расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе с добавкой).

Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе, разбавленной рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе с добавкой, то значения коэффициента разбавления и добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 2.

Таблица 2 — Рекомендуемые значения коэффициента разбавления и добавки в зависимости от характеристики погрешности результатов анализа[1)]

Характеристика относительной погрешности результатов анализа $\delta_л$, %	Коэффициент разбавления η, не менее	Значение добавки, % содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки), не менее
10	1,22	22
20	1,5	50
30	1,86	86
40	2,33	133
50	3	200

5.6.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

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

Примечание — В частном случае, при $\eta = 2$, $K_к = \overline{X}'' + \overline{X}' - \overline{X} - C_д$.

5.6.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}''}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2},$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}''}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$, $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой (разбавленной пробе, рабочей пробе).

Примечания

1 В частном случае, если $\Delta_{л,\overline{X}''} = \Delta_{л,\overline{X}'} = \Delta_{л,\overline{X}} = \Delta_л$ и $\eta = 2$,

$$K = \Delta_л\sqrt{3} = 1{,}73\Delta_л.$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения $K_в$ и нижнего значения $K_н$ норматива контроля проводят в соответствии с приложением Д.

5.6.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

---

1) При $\delta_л > 50$ % метод контроля не рекомендуется к применению.

5.7 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности с применением метода добавок

5.7.1 КПКП с применением метода добавок

5.7.1.1 При применении метода добавок погрешности, обусловленные операциями введения добавок, а также погрешности СИ, используемых для введения добавок, не являются статистически значимой частью погрешности результатов измерений содержания компонента[1].

5.7.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений[2] содержания определяемого компонента в рабочей пробе — $\overline{X}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой — $\overline{X}'$.

Значение добавки $C_д$ удовлетворяет условию

$$C_д > \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,(\overline{X}+C_д)},$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,(\overline{X}+C_д)}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в пробе с добавкой).

Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и рабочей пробе с добавкой, то значения добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 2.

5.7.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д.$$

5.7.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2},$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе).

Примечания

1 В частном случае, если $\Delta_{л,\overline{X}'} = \Delta_{л,\overline{X}} = \Delta_л$,

$$K = \Delta_л\sqrt{2} = 1{,}41\Delta_л.$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения $K_в$ и нижнего значения $K_н$ норматива контроля проводят в соответствии с приложением Д.

5.7.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

---

[1] Если установлено отсутствие определяемого компонента в рабочей пробе (на уровне предела обнаружения методики анализа), то введение в рабочую пробу добавки $C_д$, соответствующей диапазону действия методики, позволяет рабочую пробу с введенной добавкой рассматривать в качестве ОК с аттестованным значением $C_д$ и использовать алгоритм контроля по 5.5 ($|K_к| = |\overline{X} - C_д| \le K = \Delta_{C_д}$, где $\overline{X}$ — результат анализа пробы с добавкой, $\Delta_{C_д}$ — характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая значению добавки).

[2] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

5.8 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности с применением метода разбавления пробы

5.8.1 КПКП с применением метода разбавления пробы

5.8.1.1 При применении метода разбавления пробы погрешности, обусловленные операциями разбавления, а также погрешности СИ, используемых для разбавления, не являются статистически значимой частью погрешности результатов измерений содержания компонента.

5.8.1.2 При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений[1)] содержания определяемого компонента в рабочей пробе — $\overline{X}$ и в рабочей пробе, разбавленной в η раз, — $\overline{X}'$.

Значение коэффициента разбавления η удовлетворяет условию

$$\overline{X} - \frac{\overline{X}}{\eta} > (\Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}),$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\frac{\overline{X}}{\eta}}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (расчетному значению содержания компонента в разбавленной пробе).

Если для характеристики погрешности (показателя точности) результатов анализа установлено постоянство ее значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе, то значения коэффициента разбавления могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 2.

5.8.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \eta\overline{X}' - \overline{X}.$$

5.8.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2\Delta_{л,\overline{X}'}^{\ 2} + \Delta_{л,\overline{X}}^{\ 2}},$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе (рабочей пробе).

Примечания

1 В частном случае, если $\Delta_{л,\overline{X}'} = \Delta_{л,\overline{X}} = \Delta_л$ и $\eta = 2$,

$$K = \Delta_л\sqrt{5} = 2{,}24\Delta_л.$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения $K_в$ и нижнего значения $K_н$ норматива контроля проводят в соответствии с приложением Д.

5.8.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

5.9 Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности с применением контрольной методики анализа

5.9.1 КПКП с применением контрольной методики анализа

5.9.1.1 При использовании КПКП с применением контрольной методики соблюдают следующие условия:

1) диапазоны действия контролируемой и контрольной методик соответствуют диапазону содержаний определяемого компонента в рабочих пробах, анализируемых в лаборатории;

2) для контрольной методики установлены значения характеристики погрешности результатов анализа при ее реализации в лаборатории;

3) характеристика систематической погрешности лаборатории для контрольной методики не является статистически значимой частью характеристики погрешности результатов анализа, получаемых по этой методике;

4) показатель внутрилабораторной прецизионности для контрольной методики не превышает показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа для контролируемой методики;

5) результаты анализа, получаемые по контрольной методике, соответствуют требованиям внутреннего контроля.

5.9.1.2 При реализации контрольной процедуры получают в одинаковых условиях результаты контрольных измерений[1] $\overline{X}$ и $\overline{X}_к$ одной и той же пробы по контролируемой и контрольной методикам анализа соответственно.

5.9.1.3 Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \overline{X} - \overline{X}_к.$$

5.9.2 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K_к = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}}^{2} + \Delta_{л,\overline{X}_к}^{2}},$$

где $\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}_к}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа при реализации контролируемой (контрольной) методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе.

Примечания

1 В частном случае, если $\Delta_{л,\overline{X}} = \Delta_{л,\overline{X}_к} = \Delta_л$,

$$K = \Delta_л\sqrt{2} = 1{,}41\Delta_л.$$

2 Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, расчет результата контрольной процедуры и верхнего значения $K_в$ и нижнего значения $K_н$ норматива контроля проводят в соответствии с приложением Д.

5.9.3 Реализацию решающего правила контроля проводят в соответствии с 5.5.3.

5.10 Алгоритм контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений при реализации алгоритма оперативного контроля процедуры анализа

5.10.1 Контроль повторяемости результатов контрольных определений проводят, если НД на методику анализа предусмотрены параллельные определения для получения результата анализа.

5.10.2 При реализации алгоритмов оперативного контроля процедуры анализа по 5.5—5.9 контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов контрольных измерений, получаемых в соответствии с методикой анализа[2].

---

[1] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

[2] Контроль повторяемости проводят также для каждого из результатов контрольных измерений, получаемых в соответствии с методикой анализа, при реализации контроля стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры анализа или ВСК (по разделам 7 и 8).

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

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

$$r_к = X_{max} - X_{min} \le r_n .$$

5.10.5 Предел повторяемости, если он не установлен в методике анализа, может быть рассчитан по формуле

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

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

σ_r — значение СКО повторяемости (показателя повторяемости методики анализа), заданное НД на методику анализа и соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений.

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

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

5.10.6 Если условие по 5.10.4 не выполнено, процедуру контроля по 5.10.3—5.10.5 повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

5.11 Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа приведены в приложении Е (применительно к реализуемым контрольным процедурам).

6 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт

6.1 Общие представления

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

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

6.1.3 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 (с учетом принятых значений неопределенности оценок характеристик этих показателей[1]) согласно приложению Ж);
- временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур (далее — временной диапазон), устанавливаемый с учетом: длительности процедуры выполнения анализа, стоимости ана-

[1]) Оценку характеристики контролируемого показателя качества считают достоверной, если неопределенность этой оценки не превышает 0,33.

лиза, взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб, анализируемых за определенный период времени.

Примечания

1 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 4).

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

Таблица 4 — Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

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

6.1.4 Для контроля стабильности показателей качества результатов анализа могут быть использованы контрольные карты Шухарта и контрольные карты кумулятивных сумм. Для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рекомендуется использовать контрольные карты Шухарта, для контроля погрешности — контрольные карты Шухарта или контрольные карты кумулятивных сумм.

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

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

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

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

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

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

- выбирают алгоритмы проведения контрольных процедур (контроль погрешности — с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа; 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 (в соответствии с 6.2);

- 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.

6.1.10 Контрольные карты Шухарта допустимо строить в единицах измеряемых содержаний, в приведенных величинах, в относительных величинах.

Контрольные карты Шухарта в единицах измеряемых содержаний строят:

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

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

Контрольные карты Шухарта в приведенных величинах строят для всего диапазона анализа рабочих проб при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от измеряемых содержаний 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 анализа установлены в виде постоянных значений в относительных единицах[1)].

Примечания

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

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

6.1.11 Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний

6.1.11.1 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.

6.1.11.2 Если показатели качества результатов анализа установлены расчетным путем по 4.7 на основе показателей качества методики анализа, то на этапе внедрения процедуры контроля построение контрольных карт проводят:

- для каждого из поддиапазонов с постоянным значением показателей качества методики анализа (если показатели качества методики анализа 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 анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб).

[1)] При этом показатель точности результатов анализа должен быть установлен в виде симметричного относительно нуля интервала.

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.

6.1.11.3 При построении контрольной карты значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур рассчитывают: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности — в соответствии с таблицей 5 (графа 2); при контроле погрешности — в соответствии с таблицей 6 (графа 2)[1].

6.1.12 Построение контрольной карты Шухарта в приведенных величинах

6.1.12.1 Контрольную карту строят для всего диапазона анализа рабочих проб.

6.1.12.2 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 6.1.9). При этом результаты контрольных процедур нормируют в единицах пределов предупреждения для соответствующих алгоритмов контроля.

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

6.1.12.4 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 3); при контроле погрешности — в соответствии с таблицей 6 (графа 3)[1].

6.1.13 Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах

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

Примечания

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

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

6.1.13.2 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.

6.1.13.3 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).

---

[1] Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур для контроля погрешности рассчитывают в соответствии с приложением И.

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[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль повторяемости (для n контрольных определений)[2)]				
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 $\overline{X}$; $\sigma_{r,отн}$ — значение СКО повторяемости в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_r = 0{,}01\,\sigma_{r,отн}\,\overline{X}$)
Средняя линия	$r_{ср} = a_n \sigma_r$	$r_{ср,о} = \frac{r_{ср}}{\sigma_r} = a_n$	$r'_{ср,о} = r_{ср,о} \cdot 0{,}01\sigma_{r,отн} = a_n \cdot 0{,}01\sigma_{r,отн}$	
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

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных измерений)[2)]				
Результат контрольной процедуры	$R_к = \lvert \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \rvert$	$R_{к,о} = \frac{R_к}{\sigma_{R_л}}$	$R'_{к,о} = R_{к,о} \cdot 0{,}01\sigma_{R_л,отн} = \frac{R_к}{\sigma_{R_л}} \cdot 0{,}01\sigma_{R_л,отн} = \frac{R_к \cdot 0{,}01\sigma_{R_л,отн}}{0{,}01\sigma_{R_л,отн} \cdot \overline{\overline{X}}} = \frac{R_к}{\overline{\overline{X}}}$	$\overline{X}_1(\overline{X}_2)$ — 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 $\overline{\overline{X}}$ $(\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2})$; $\sigma_{R_л,отн}$ — значение СКО внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_{R_л} = 0{,}01\sigma_{R_л,отн}\overline{\overline{X}}$)
Средняя линия	$R_{ср} = a_2\sigma_{R_л}$ $a_2 = 1{,}128$	$R_{ср,о} = \frac{R_{ср}}{\sigma_{R_л}} = a_2 = 1{,}128$	$R'_{ср,о} = a_2 \cdot 0{,}01\sigma_{R_л,отн}$	
Предел предупреждения	$R_{пр} = A_{1,2}\sigma_{R_л}$ $A_{1,2} = 2{,}834$	$R_{пр,о} = \frac{R_{пр}}{\sigma_{R_л}} = A_{1,2} = 2{,}834$	$R'_{пр,о} = A_{1,2} \cdot 0{,}01\sigma_{R_л,отн}$	
Предел действия	$R_д = A_{2,2}\sigma_{R_л}$ $A_{2,2} = 3{,}686$	$R_{д,о} = \frac{R_д}{\sigma_{R_л}} = A_{2,2} = 3{,}686$	$R'_{д,о} = A_{2,2} \cdot 0{,}01\sigma_{R_л,отн}$	

[1)] 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 2.

[2)] Значения коэффициентов a_n, $A_{1,n}$, $A_{2,n}$

n	a_n	$A_{1,n}$	$A_{2,n}$
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

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[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением ОК				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - C$	$K_{к,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = K_{к,о} \cdot 0{,}01\delta_л = 0{,}01\delta_л \cdot \frac{K_к}{K_{пр}} = \frac{K_к \cdot 0{,}01\delta_л}{0{,}01\delta_л \cdot C} = \frac{K_к}{C}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; C — аттестованное значение ОК; $\pm\Delta_л = \pm 2\sigma(\Delta_л)$ — значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее аттестованному значению ОК; $\pm\delta_л$ — значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_л = 0{,}01\ \delta_л\ C$)
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

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
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; $C_д$ — значение 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	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}''}^2 + (\eta-1)^2\Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = -0{,}01\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = \frac{K_д}{K_{пр}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\delta_л$	

Продолжение таблицы 6

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением метода добавок				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$K_к = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,о} = \frac{K_к}{\sqrt{(\overline{X}')^2 + (\overline{X})^2}}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения пробы с добавкой; $C_д$ — значение 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	$K_{пр,в} = K_{пр} = \sqrt{\Delta_{л,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\overline{X}}^2}$ $K_{пр,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,в,о} = K_{пр,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,о} = -1$	$K'_{пр,в,о} = K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_л$ $K'_{пр,н,о} = -K'_{пр,о} = 0{,}01\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,в} = K_д = 1{,}5\,K_{пр}$ $K_{д,н} = -K_д$	$K_{д,в,о} = K_{д,о} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,о} = -1{,}5$	$K'_{д,в,о} = K'_{д,о} = 1{,}5K'_{пр,о} = 0{,}015\delta_л$ $K'_{д,н,о} = -K'_{д,о} = -0{,}015\delta_л$	

Продолжение таблицы 6

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Формула для расчета параметров в относительных величинах[1)]	Примечание
1	2	3	4	5
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы				
Результат контрольной процедуры	$K_к = \eta\overline{X}' - \overline{X}$	$K_{к,\,о} = \frac{K_к}{K_{пр}}$	$K'_{к,\,о} = \frac{K_к}{\sqrt{\eta^2(\overline{X}')^2 + (\overline{X})^2}}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; η — коэффициент разбавления; $\pm\Delta_{л,\,\overline{X}'}$ ($\pm\Delta_{л,\,\overline{X}}$) — значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе (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	$K_{пр,\,в} = K_{пр} = \sqrt{\eta^2\Delta_{л,\,\overline{X}'}^2 + \Delta_{л,\,\overline{X}}^2}$ $K_{пр,\,н} = -K_{пр}$	$K_{пр,\,в,о} = K_{пр,\,о} = \frac{K_{пр}}{K_{пр}} = 1$ $K_{пр,\,н,о} = -K_{пр,\,о} = -1$	$K'_{пр,\,в,о} = K'_{пр,\,о} = 0{,}01\delta_л$ $K'_{пр,\,н,о} = -K'_{пр,\,о} = -0{,}01\delta_л$	
Пределы действия	$K_{д,\,в} = K_д = 1{,}5K_{пр}$ $K_{д,\,н} = -K_д$	$K_{д,\,в,о} = K_{д,\,о} = 1{,}5$ $K_{д,\,н,\,о} = -1{,}5$	$K'_{д,\,в,о} = K'_{д,\,о} =$ $= 1{,}5K'_{пр,\,о} = 0{,}015\delta_л$ $K'_{д,\,н,о} = -K'_{д,\,о} = -0{,}015\delta_л$	

Окончание таблицы 6

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

[1)] При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в относительных и приведенных величинах используют значения результатов контрольных процедур $K_к$, средней линии $K_{ср}$, пределов предупреждения $K_{пр}$ и пределов действия $K_д$, определяемые по формулам графы 2.

6.1.14 Примеры построения контрольных карт Шухарта приведены в приложении К.

6.1.15 Построение контрольной карты кумулятивных сумм

6.1.15.1 При построении контрольной карты применяют алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля погрешности с использованием ОК.

Примечание — Масштабирование контрольной карты по вертикальной оси целесообразно проводить в долях показателя точности результатов анализа.

6.1.15.2 Контрольную карту кумулятивных сумм допустимо строить в привязке к началу и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатель точности результатов анализа установлен в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб) или в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа (если показатель точности результатов анализа установлен в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб).

6.1.15.3 При построении контрольной карты расчет значений средней линии, границ регулирования осуществляют в соответствии с 6.4.4, результатов контрольных процедур — в соответствии с 5.5.1.

6.1.16 Динамику изменения стабильности процесса анализа отслеживают на основе регулярного анализа данных контрольных карт (в соответствии с 6.3.4 — для контрольных карт Шухарта, в соответствии с 6.4.7 и 6.4.8 — для контрольных карт кумулятивных сумм).

Интерпретация результатов анализа данных контрольных карт является основанием для проведения (при необходимости) корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб.

6.2 Алгоритмы проведения контрольных процедур, используемых при построении контрольных карт

6.2.1 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля повторяемости

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

6.2.1.2 При реализации контрольной процедуры проводят в соответствии с НД на методику анализа n контрольных определений, необходимых для получения результата контрольного измерения. Если методикой анализа не предусмотрены параллельные определения, для формирования контрольной процедуры ограничиваются проведением в условиях повторяемости двух контрольных определений.

6.2.1.3 Результат контрольной процедуры $r_к$ рассчитывают по формуле

$$r_к = X_{max} - X_{min},$$

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

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

6.2.2 Алгоритм проведения контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности

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

6.2.2.2 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.

6.2.2.3 Результат контрольной процедуры $R_к$ рассчитывают по формуле

$$R_к = \left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right|.$$

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

6.2.3 Алгоритмы проведения контрольных процедур для контроля погрешности — в соответствии с разделом 5.

Примечание — Расчет результатов контрольных процедур $K_{к,о}$ $\left(K'_{к,\,о}\right)$ при построении контрольной карты в приведенных величинах (в относительных величинах) выполняют в соответствии с таблицей 6, графа 3 (графа 4).

6.3 Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта

6.3.1 Контроль повторяемости

6.3.1.1 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 анализа 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 анализа не предусматривает параллельные определения, контрольную карту строят с использованием результатов контрольных определений, выполняемых специально для целей контроля повторяемости.

6.3.1.2 Рассчитывают и откладывают на контрольной карте значения средней линии, предела предупреждения и предела действия (в соответствии с 6.1.11 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 6.1.12 — для контрольных карт в приведенных величинах, 6.1.13 — для контрольных карт в относительных величинах).

6.3.1.3 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 6.2.1).

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

Пример построения контрольной карты в единицах измеряемых содержаний приведен в приложении К.

Таблица 7 — Данные для построения контрольной карты для контроля повторяемости

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

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 $\left(\overrightarrow{l=1,\,L}\right)$[1]	Результат контрольного определения			Результат контрольной процедуры $r_{к_l} = X_{max} - X_{min}$ $\left(r_{к,\,о_l} = \frac{r_{к_l}}{\sigma_{\eta}}\right)$ $\left(r'_{к,\,о_l} = \frac{r_{к_l}}{\overline{X}_l}\right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб[3]
	1-го	. . .	n-го			
	X_{1_l}		X_{n_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 6.3.4.

6.3.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности

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

1) карта, на которой откладывают результаты контрольных процедур для контроля внутрилабораторной прецизионности, получаемые для различных проб[1];

2) карта, на которой откладывают последовательно текущие расхождения результатов контрольных измерений[2] (предыдущего и последующего) одной и той же пробы, стабильной в течение временного диапазона, или ОК ($R_{к2} = \left|\overline{X}_2 - \overline{X}_1\right|, \ldots, R_{кl} = \left|\overline{X}_l - \overline{X}_{l-1}\right|, \ldots, R_{кL+1} = \left|\overline{X}_{L+1} - \overline{X}_L\right|$, где $\{\overline{X}_l$, l = 1,..., L + 1} — результаты контрольных измерений; L — число контрольных процедур). Результаты контрольных измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

6.3.2.2 Рассчитывают и откладывают на контрольной карте каждого вида (первого или второго) значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в соответствии с 6.1.11 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 6.1.12 — для контрольных карт в приведенных величинах, 6.1.13 — для контрольных карт в относительных величинах).

6.3.2.3 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 6.2.2).

6.3.2.4 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).

Пример построения контрольной карты второго вида приведен в приложении К.

6.3.2.5 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[3]

$$\sigma'_{R_л} = \frac{\sum_{l=1}^{L} R_{кl}}{L a_2} \quad \text{или} \quad \sigma'_{R_л} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} R_{кl}^2}{2L}},$$

где $R_{кl}$ — расхождение результатов контрольных измерений одной пробы — результат контрольной процедуры в соответствии с 6.2.2;

a_2 = 1,128;

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

Примечания

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

---

[1] 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).

[2] Если результат контрольной процедуры $\left|\overline{X}_l - \overline{X}_{l-1}\right|$ — текущее расхождение результатов контрольных измерений $\overline{X}_{l-1}$ и $\overline{X}_l$ превышает предел предупреждения, то расхождение результатов контрольных измерений $\overline{X}_l$ и $\overline{X}_{l+1}$ не рассчитывают и последующий результат контрольной процедуры $\left|\overline{X}_{l+2} - \overline{X}_{l+1}\right|$ формируют на основе результатов контрольных измерений $\overline{X}_{l+1}$ и $\overline{X}_{l+2}$.

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

2 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

$$\sigma'_{R_{л,\ отн}} = 100\frac{\sum\limits_{l=1}^{L} R'_{к,\ o_l}}{L a_2} \quad \text{или} \quad \sigma'_{R_{л,\ отн}} = 100\sqrt{\frac{\sum\limits_{l=1}^{L}\left(R'_{к,\ o_l}\right)^2}{2L}}.$$

6.3.2.6 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:

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

2) 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 6.3.3.5—6.3.3.15.

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 (%).

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

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

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 $\left(\overrightarrow{l=1,\ L}\right)$[1]	Результат контрольного измерения одной пробы		Результат контрольной процедуры $R_{к_l} = \left\lvert \overline{X}_{1_l} - \overline{X}_{2_l} \right\rvert$ $\left(R_{к,\ o_l} = \frac{R_{к_l}}{\sigma_{R_{л_l}}}\right)$ $\left(R'_{к,\ o_l} = \frac{R_{к_l}}{\overline{\overline{X}}_l}\right)$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность 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 6.3.4.

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

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

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 контрольного измерения l $\left(l=1, \overrightarrow{L+1}\right)$ [1]	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры $R_{к\,l}=\left\|\overline{X}_l-\overline{X}_{l-1}\right\|$ $\left(R_{к,\,o\,l}=\frac{R_{к\,l}}{\sigma R_{л}}\right)$ $\left(R'_{к,\,o\,l}=\frac{R_{к\,l}}{\overline{\overline{X}}_l}\right)$ $\left(l=\overrightarrow{2, L+1}\right)$	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 6.3.4.

6.3.3 Контроль погрешности

6.3.3.1 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 6.3.5.

Примечания

1 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).

2 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 анализа 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.

6.3.3.2 Для построения контрольной карты в зависимости от используемого алгоритма КПКП рассчитывают (в соответствии с 6.1.11 для контрольных карт в единицах измеряемых содержаний, 6.1.12 — для

контрольных карт в приведенных величинах, 6.1.13 — для контрольных карт в относительных величинах) и откладывают на контрольной карте значения средней линии, пределов предупреждения и действия.

6.3.3.3 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 6.2.3).

6.3.3.4 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), с применением метода добавок — 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). При использовании других алгоритмов контроля данные для построения контрольной карты оформляют (используя таблицу 6) аналогично.

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

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)

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

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 ОК: C _____

Номер контрольной процедуры l $\left(\vec{l}=1,\ L\right)$[1]	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры $K_{K_l}=\overline{X}_l-C$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения[2]	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью 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 6.3.4.

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)

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $K_{пр,\,н,\,о}$ $\left(K'_{пр,н,о}\right)$ _____, $K_{пр,\,в,\,о}$ $\left(K'_{пр,\,в,о}\right)$ _____

Предел действия: $K_{д,\,н,\,о}$ $\left(K'_{д,\,н,о}\right)$ _____, $K_{д,\,в,\,о}$ $\left(K'_{д,\,в,о}\right)$ _____

Средняя линия: $K_{ср,\,о}$ $\left(K'_{ср,о}\right)$ _____

Номер контрольной процедуры l $\left(\overrightarrow{l=1,\,L}\right)$ [1]	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Аттестованное значение ОК C_l	Результат контрольной процедуры $K_{к,о_l}=\frac{\overline{X}_l-C_l}{\Delta_{л1}}$ $\left(K'_{к,о_l}=\frac{\overline{X}_l-C_l}{C_l}\right)$	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 6.3.4.

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

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $K_{пр,\,н}$ _____, $K_{пр,\,в}$ _____

Предел действия: $K_{д,\,н}$ _____, $K_{д,\,в}$ _____

Средняя линия: $K_{ср}$ _____

Значение добавки: $C_д$ _____

Номер контрольной процедуры l $\left(\overrightarrow{l=1,\,L}\right)$ [1]	Результат 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 обеспечить стабильность 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 6.3.4.

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)

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Предел предупреждения: $K_{пр,\,н,\,о}$ $\left(K'_{пр,н,о}\right)$ _____, $K_{пр,\,в,\,о}$ $\left(K'_{пр,\,в,о}\right)$ _____

Предел действия: $K_{д,\,н,\,о}$ $\left(K'_{д,\,н,о}\right)$ _____, $K_{д,\,в,\,о}$ $\left(K'_{д,\,в,о}\right)$ _____

Средняя линия: $K_{ср,\,о}$ $\left(K'_{ср,о}\right)$ _____

Номер контрольной процедуры l $\left(\vec{l}=1,\,L\right)$[1]	Результат контрольных измерений		Значение добавки $C_{дl}$	Результат контрольной процедуры $K_{к,\,оl}=\dfrac{\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_{дl}}{\sqrt{\Delta^2_{\overline{X}'_l}+\Delta^2_{\overline{X}_l}}}$ $\left(K'_{к,\,оl}=\dfrac{\overline{X}'_l-\overline{X}_l-C_{дl}}{\sqrt{\overline{X}'^2_l+\overline{X}^2_l}}\right)$	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]
	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 6.3.4.

6.3.3.5 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 6.3.3.6—6.3.3.9 оценку характеристики систематической погрешности лаборатории $\Delta'_{сл}$ (в единицах измеряемых содержаний) или $\Delta'_{сл,\,отн}$ (в относительных единицах).

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

6.3.3.6 Рассчитывают математическое ожидание систематической погрешности $\Theta'_л$ и ее СКО $\sigma'_{сл}$ по формулам:

$$\Theta'_л=\sum_{l=1}^{L}K_{кl}/L;\quad \sigma'_{сл}=\sqrt{\frac{\sum\limits_{l=1}^{L}\left(K_{кl}-\Theta'_л\right)^2}{L(L-1)}},$$

где $K_{кl}$ — 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 $\Theta'_{л,\ отн}$ и ее СКО $\sigma'_{c_{л,\ отн}}$ в относительных единицах (%) рассчитывают по формулам:

$$\Theta'_{л,\ отн} = 100 \sum_{l=1}^{L} K'_{к,\ o_l} / L; \quad \sigma'_{c_{л,отн}} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L} \left(K'_{к,\ o_l} - \Theta'_{л,отн}\right)^2}{L(L-1)}},$$

где $K'_{к,\ o_l}$ — результат контрольной процедуры в относительных величинах.

6.3.3.7 Рассчитывают значение критерия Стьюдента t:

$$t = \frac{\left|\Theta'_{л}\right|}{\sigma'_{c_л}},$$

Полученное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Значения $t_{табл}(f)$ указаны в таблице Г.2 (приложение Г).

Примечание — Если математическое ожидание систематической погрешности $\Theta'_{л,\ отн}$ и ее СКО $\sigma'_{c_{л,\ отн}}$ рассчитаны в относительных единицах, то значение t рассчитывают по формуле $t = \frac{\left|\Theta'_{л,\ отн}\right|}{\sigma'_{c_{л,\ отн}}}$.

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

6.3.3.9 Оценку характеристики систематической погрешности лаборатории определяют по формуле

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

или по формуле

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

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

$$\delta'_{c_л} = 2\sigma'_{c_{л,\ отн}}, \text{ если } t \le t_{табл}(f),$$

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

6.3.3.10 На основе определенных (в соответствии с 6.3.2.5 и 6.3.3.6—6.3.3.9) по результатам контрольных процедур за временной диапазон оценок характеристик внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории устанавливают оценку характеристики погрешности результатов анализа по формуле

$$\Delta'_{л} = 2\sqrt{\left(\sigma'_{R_л}\right)^2 + \left(\sigma'_{c_л}\right)^2} = 2\sigma\left(\Delta'_{л}\right), \text{ если } t \le t_{табл}(f),$$

или по формуле

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

Примечания

1 Оценку характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах рассчитывают по формуле $\delta'_{л} = 2\sqrt{\left(\sigma'_{R_{л,\ отн}}\right)^2 + \left(\sigma'_{c_{л,\ отн}}\right)^2} = 2\sigma\left(\delta'_{л}\right)$, если $t \le t_{табл}(f)$,

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

2 Если $\frac{\sigma'_{c_л}}{\sigma'_{R_л}} \le \frac{1}{3}$, то $\sigma(\Delta'_л)$ принимают равной $\sigma'_{R_л}$ [аналогично, если $\frac{\sigma'_{c_{л,\ отн}}}{\sigma'_{R_{л,\ отн}}} \le \frac{1}{3}$, то $\sigma(\delta'_л)$ принимают равной $\sigma'_{R_{л,\ отн}}$].

6.3.3.11 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 6.3.3.12—6.3.3.15 ее сравнивают со значениями показателя точности результатов анализа $\delta_л$ и показателя точности методики анализа δ в относительных единицах (%).

6.3.3.12 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию[1] $\Delta'_л \le \Delta_л$, то может быть принято одно из следующих решений:

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

2) 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.

6.3.3.13 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию

$$\Delta > \Delta'_л > \Delta_л,$$

где Δ — показатель точности методики анализа;

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

6.3.3.14 Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б).

6.3.3.15 Если $\Delta'_л$ удовлетворяет условию[2]

$$\Delta'_л > \Delta_л,$$

где $\Delta_л$ — значение показателя точности результатов анализа, экспериментально установленное в лаборатории, то процесс анализа приостанавливают[3], выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие мероприятия.

---

[1] 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

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

[2] 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

$$\Delta'_{л,\ н} < \Delta_{л,\ н} \text{ и / или } \Delta'_{л,\ в} \ge \Delta_{л,\ в}.$$

[3] Если $\Delta'_л \le \Delta$, 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.

6.3.4 Анализ данных контрольных карт и их интерпретация

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

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

1) одна точка вышла за предел действия;

2) девять точек подряд находятся выше средней линии;

3) шесть возрастающих точек подряд;

4) две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения;

5) 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).

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

1) одна точка вышла за пределы действия;

2) девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;

3) шесть возрастающих или убывающих точек подряд;

4) две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;

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

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

6.3.4.4 При появлении одной из перечисленных в 6.3.4.2 или 6.3.4.3 ситуаций целесообразно приостановить процесс анализа, выяснить причины возникшей ситуации и внести необходимые коррективы.

6.3.5 Контроль погрешности с использованием контрольных карт на основе применения контрольных проб

6.3.5.1 Для проведения контроля используют ОК (требования к ОК — по 5.5.1.1) и контрольную пробу, близкие по составу и адекватные анализируемым пробам.

6.3.5.2 Определяют число результатов анализа L, необходимых для достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории (в соответствии с 6.1.3 и приложением Ж).

6.3.5.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности L результатов контрольных измерений одновременно анализируемых контрольной пробы и ОК.

6.3.5.4 На основе полученных результатов контрольных измерений ОК находят, используя алгоритм по В.3.2 (приложение В), оценку показателя правильности результатов анализа в виде границ интервала $\left[\Delta_{c_{л,\,н}},\ \Delta_{c_{л,\,в}}\right]$ для доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

6.3.5.5 На основе результатов контрольных измерений контрольной пробы $\left\{\overline{X}_{кl},\ l = \overrightarrow{1, L}\right\}$ рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}_к$ и оценку показателя внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_л}$ по формулам:

$$\overline{\overline{X}}_к = \frac{\sum\limits_{l=1}^{L} \overline{X}_{кl}}{L};$$

$$\sigma_{R_л} = \sqrt{\frac{\sum\limits_{l=1}^{L} \left(\overline{X}_{кl} - \overline{\overline{X}}_к\right)^2}{L-1}}.$$

6.3.5.6 Используя оценку показателя правильности результатов анализа по 6.3.5.4 и оценку показателя внутрилабораторной прецизионности по 6.3.5.5, находят оценку показателя точности результатов анализа по формуле

$$\Delta_{л,в} = \left|\Delta_{л,\,н}\right| = \Delta_л = 2\sqrt{\sigma^2_{R_л} + \frac{\Delta^2_{c_л}}{4}} = 2\sigma\left(\Delta_л\right),$$

если $\Delta_{c_л,\,в} = \left|\Delta_{c_л,\,н}\right| = \Delta_{c_л} = 2\sigma_{c_л}$,

или по формуле

$$\Delta_{л,\,в}\left(\Delta_{л,\,н}\right) = \Theta_л \pm 2\sqrt{\sigma^2_{R_л} + \sigma^2_{c_л}} = \Theta_л \pm 2\sigma\left(\Delta_л\right),$$

если $\Delta_{c_л,\,в}\left(\Delta_{c_л,\,н}\right) = \Theta_л \pm 2\sigma_{c_л}$.

Примечание — Если $\frac{\sigma_{c_л}}{\sigma_{R_л}} \le \frac{1}{3}$, то $\sigma(\Delta_л)$ принимают равной $\sigma_{R_л}$.

6.3.5.7 Полученную оценку показателя точности результатов анализа сравнивают с показателем точности методики анализа.

6.3.5.8 Если оценка показателя точности результатов анализа больше показателя точности методики анализа, то делают вывод о нестабильности процесса анализа в лаборатории, определяют и реализуют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

6.3.5.9 Если оценка показателя точности результатов анализа не превышает показатель точности методики анализа, то:

- показатель точности результатов анализа устанавливают равным $\Delta_л\left(\left[\Delta_{л,\,н}, \Delta_{л,\,в}\right]\right)$;
- установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б);
- контрольную карту строят с применением контрольной пробы.

6.3.5.10 Построение контрольной карты для контроля погрешности с применением контрольной пробы проводят в соответствии с 6.3.5.11—6.3.5.16.

6.3.5.11 Рассчитывают значение средней линии, верхние и нижние значения пределов предупреждения и действия по формулам:

$$K_{ср} = 0,$$

$$K_{пр,\,в} = 2\sigma_{R_л},$$

$$K_{пр,\,н} = -2\sigma_{R_л},$$

$$K_{д,\,в} = 3\sigma_{R_л},$$

$$K_{д,\,н} = -3\sigma_{R_л}.$$

Полученные значения откладывают на контрольной карте.

6.3.5.12 Получают в порядке, определенном в лаборатории, результаты контрольных измерений $\overline{X}$ контрольной пробы и рассчитывают результаты контрольных процедур по формуле

$$K_к = \overline{X} - \overline{\overline{X}}_к.$$

6.3.5.13 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер контрольной процедуры, соответствующий дате, исполнителю и другим факторам, характеризующим контрольную процедуру. По вертикальной оси откладывают результаты контрольных процедур.

6.3.5.14 Результаты контрольных определений, результаты контрольных процедур, выводы оперативного реагирования по результатам контроля вносят в таблицу. Форма таблицы аналогична приведенной в таблице 10.

6.3.5.15 Анализ контрольных карт проводят в соответствии с 6.3.4.

6.3.5.16 Положительные результаты контроля позволяют результатам анализа рабочих проб приписывать установленное по 6.3.5.9 значение показателя точности результатов анализа.

6.3.5.17 Использование для построения контрольной карты другой контрольной пробы предполагает повторное проведение процедуры, описанной в 6.3.5.1—6.3.5.9. При этом вновь полученную оценку показателя точности результатов анализа сопоставляют с ранее установленным значением показателя точности результатов анализа.

6.4 Контроль погрешности с использованием контрольных карт кумулятивных сумм

6.4.1 При построении контрольной карты используют результаты контрольных процедур по 5.5.1 с применением одного ОК.

6.4.2 При построении контрольной карты используют результаты контрольных измерений ОК, получаемые в течение временного диапазона.

6.4.3 При заполнении контрольной карты по горизонтальной оси откладывают номер результата контрольного измерения (соответствующий дате, исполнителю и другим факторам), по вертикальной — значения кумулятивных сумм (сумм последовательных результатов контрольных процедур).

6.4.4 Для построения контрольной карты рассчитывают значения границ регулирования и средней линии по формулам:

- верхняя контрольная граница $Г_в = 2{,}4\ Δ_л$;
- нижняя контрольная граница $Г_н = -2{,}4\ Δ_л$;
- средняя линия $Г_{ср} = 0$.

Значения границ регулирования и средней линии откладывают на контрольной карте в виде горизонтальных линий.

6.4.5 Получают результаты контрольных измерений аттестованной характеристики ОК — $\overline{X}_l$ и рассчитывают результаты контрольных процедур $К_{кl}$ в соответствии с 5.5.1.

6.4.6 Кумулятивные суммы рассчитывают и откладывают на контрольной карте начиная с номера измерения $l = i$, результат контрольной процедуры для которого удовлетворяет условию $К_{кl} < -Δ_л/4$ или $К_{кl} > Δ_л/4$.

6.4.7 На контрольной карте в точке, соответствующей номеру результата контрольного измерения l, откладывают значения кумулятивных сумм — $KU_l^-\left(KU_l^+\right)$, равные сумме последовательных результатов контрольных процедур $К_{кj}$, начиная с номера i ($KU_l^- = \sum_{j=i}^{l} К_{кj}$, если $К_{кi} < -Δ_л/4$; $KU_l^+ = \sum_{j=i}^{l} К_{кj}$, если $К_{кi} > Δ_л/4$).

Кумулятивные суммы рассчитывают до момента выполнения одного из следующих условий:

1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равной нулю;

2) $KU_l^+ > Г_в$ или $KU_l^- < Г_н$.

6.4.8 При выполнении первого условия считают, что процесс анализа находится в подконтрольном состоянии, расчет значений кумулятивных сумм приостанавливают.

При выполнении второго условия процесс анализа приостанавливают, выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной погрешности результатов анализа.

6.4.9 К расчету значений кумулятивных сумм и нанесению их на контрольную карту приступают при появлении вновь результата контрольного измерения, для которого результат контрольной процедуры $К_{кl}$ отвечает условию $К_{кl} < -Δ_л/4$ или $К_{кl} > Δ_л/4$. Процесс построения контрольной карты соответствует 6.4.6—6.4.8.

6.4.10 Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм вносят в таблицу, рекомендуемая форма которой приведена в таблице 14.

Таблица 14 — Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм

Контролируемый объект _____

Определяемый компонент _____

Методика анализа _____

Единица измерения _____

Период заполнения контрольной карты _____

Аттестованное значение ОК: C _____

Показатель точности результатов анализа: $\Delta_л$ _____

Верхняя контрольная граница: $Г_в$ _____

Нижняя контрольная граница: $Г_н$ _____

Средняя линия: $Г_{ср}$ _____

Номер контрольного измерения l	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры $K_{K_l} = \overline{X}_l - C$	Результат сравнения[1] результата контрольной процедуры с критическим значением $-\Delta_л/4$	Значение кумулятивной суммы KU_l^-	Результат сравнения результата контрольной процедуры с критическим значением $\Delta_л/4$	Значение кумулятивной суммы KU_l^+

[1] Указывают (например, в виде символа «∇») для результатов контрольных процедур, являющихся сигналом для начала расчета кумулятивной суммы.

6.4.11 Если значения показателя точности результатов анализа до построения контрольной карты были установлены расчетным путем по 4.7, то с использованием результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт кумулятивных сумм, может быть установлено фактическое значение показателя точности результатов анализа $\Delta_л'$ по 6.3.3.5—6.3.3.10. При этом значение показателя внутрилабораторной прецизионности может быть определено по 6.3.2.5 с использованием результатов контрольных процедур — текущих расхождений результатов контрольных измерений $\overline{X}_l$ по 6.4.5.

Если $\Delta_л' \le \Delta$, то полученное значение $\Delta_л'$ принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б).

В противном случае процесс анализа приостанавливают, выясняют причины сложившейся ситуации и осуществляют корректирующие мероприятия.

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

7.1 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа предусматривает проверку соответствия статистических оценок характеристик внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории, полученных на основе оценки качества ограниченной совокупности результатов контрольных измерений, значениям, установленным при реализации конкретной методики в лаборатории $\left(\sigma_{R_л}\ и\ \Delta_{c_л}\right)$.

7.2 При реализации контроля данной формы устанавливают контролируемый период, в течение которого проводят проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа.

7.3 Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа проводят на основе специально планируемого эксперимента для каждого контролируемого периода.

7.4 В зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля специально планируемый эксперимент может быть организован с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа.

Примечание — В настоящих рекомендациях рассмотрены эксперименты с применением ОК и метода добавок (для случая применения одной пробы или нескольких проб).

7.5 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля

7.5.1 Выбирают ОК, соответствующий требованиям 5.5.1.1.

7.5.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений[1)] ОК ($L \geq 5$).

7.5.3 Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений $\overline{\overline{X}}$, их СКО S_x и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\Theta_л'$ (отклонение среднего арифметического значения от аттестованного значения ОК — C) по формулам:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L};$$

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

$$\Theta_л' = \overline{\overline{X}} - C,$$

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

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

$$K_{ВП} = \mu(f)\sigma_{R_л},$$

где $f = L - 1$;

$\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (указан в таблице 15);

$\sigma_{R_л}$ — значение СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее аттестованному значению ОК.

Таблица 15 — Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для доверительной вероятности $P = 0{,}95$

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		

7.5.5 Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ по формуле

[1)] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

$$K_П = \sqrt{\frac{\left(t_{табл}(f)S_x\right)^2}{L} + \Delta^2_{c_Л}},$$

где $f = L - 1$;

$t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента [указан в таблице Г.2 (приложение Г)];

$\pm\Delta_{c_Л}$ — значение характеристики систематической погрешности лаборатории, соответствующее аттестованному значению ОК.

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, верхнее значение $K_{П,\ в}$ и нижнее значение $K_{П,\ н}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$K_{П,\ в}\left(K_{П,\ н}\right) = \Theta_Л \pm \sqrt{\frac{\left(t_{табл}(f)S_x\right)^2}{L} + 4\sigma^2_{c_Л}},$$

где $\Theta_Л = \frac{\Delta_{c_Л,\ н} + \Delta_{c_Л,\ в}}{2}$; $\sigma_{c_Л} = \frac{\Delta_{c_Л,\ в} - \Delta_{c_Л,\ н}}{4}$,

$\left[\Delta_{c_Л,\ н},\ \Delta_{c_Л,\ в}\right]$ — границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0{,}95$ находится систематическая погрешность лаборатории для результата анализа, соответствующего аттестованному значению ОК.

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

$$S_X \le K_{ВП} \text{ и } \left|\Theta'_Л\right| \le K_П.$$

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

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_X \le K_{ВП} \text{ и } K_{П,\ н} \le \Theta'_Л \le K_{П,\ в}.$$

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

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

7.6.1 Эксперимент проводят при выполнении условий 5.7.1.1. Значение добавки должно соответствовать требованиям 5.7.1.2.

7.6.2 Получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений[1)] пробы и пробы с добавкой определяемого компонента ($L \ge 5$).

7.6.3 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 $S^Д_x$ и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_Л$ (значение разности между средним арифметическим значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и значением добавки $C_Д$) по формулам:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L};$$

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

1) За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

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

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

$$\Theta'_{л} = \overline{\overline{X}}' - \overline{\overline{X}} - C_{д},$$

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

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

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

$$К_{ВП} = \mu(f)\sigma_{R_{л},1};$$

$$К_{ВП}^{д} = \mu(f)\sigma_{R_{л},2},$$

где $\sigma_{R_{л},1}$ — значение СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе;

$\sigma_{R_{л},2}$ — значение СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой;

$\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (указан в таблице 15);

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

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

$$К_{П} = \sqrt{\frac{\left(t_{табл}(f)S_x\right)^2}{L} + \left(\Delta_{c_{л},1}\right)^2 + \frac{\left(t_{табл}(f)S_x^{д}\right)^2}{L} + \left(\Delta_{c_{л},2}\right)^2},$$

где $t(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента [указан в таблице Г.2 (приложение Г)];

f — число степеней свободы, $f = L - 1$;

$\pm\Delta_{c_{л},1}\left(\pm\Delta_{c_{л},2}\right)$ — значение характеристики систематической погрешности лаборатории, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе (в пробе с добавкой).

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, верхнее значение $К_{П,\,в}$ и нижнее значение $К_{П,\,н}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$К_{П,\,в}\left(К_{П,\,н}\right) = \Theta_{л,2} - \Theta_{л,1} \pm \sqrt{\frac{\left(t_{табл}(f)S_x\right)^2}{L} + 4\sigma_{c_{л},1}^2 + \frac{\left(t_{табл}(f)S_x^{д}\right)^2}{L} + 4\sigma_{c_{л},2}^2},$$

где $\Theta_{л,1} = \frac{\Delta_{c_{л},\,н,1} + \Delta_{c_{л},\,в,1}}{2}$; $\sigma_{c_{л},1} = \frac{\Delta_{c_{л},\,в,1} - \Delta_{c_{л},\,н,1}}{4}$; $\Theta_{л,2} = \frac{\Delta_{c_{л},\,н,2} + \Delta_{c_{л},\,в,2}}{2}$; $\sigma_{c_{л}2} = \frac{\Delta_{c_{л},\,в,2} - \Delta_{c_{л},\,н,2}}{4}$;

$\left[\Delta_{c_{л},\,н,1};\ \Delta_{c_{л},\,в,1}\right]\left(\left[\Delta_{c_{л},\,н,2};\ \Delta_{c_{л},\,в,2}\right]\right)$ – границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0,95$ находится систематическая погрешность лаборатории для результата анализа, соответствующего содержанию компонента в рабочей пробе (пробе с добавкой).

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

$$S_x \le K_{ВП},\ S_x^д \le K_{ВП}^д \text{ и } \left|\Theta_л'\right| \le K_П.$$

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

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_x \le K_{ВП},\ S_x^д \le K_{ВП}^д \text{ и } K_{П,\,н} \le \Theta_л' \le K_{П,\,в}.$$

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

7.7 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб (если показатели качества результатов анализа заданы в единицах измеряемых содержаний)

7.7.1 Эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода[1)] и выполнении условий 5.7.1.1.

7.7.2 При проведении эксперимента используют:

- рабочие пробы и пробы с добавкой, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателя точности результатов анализа;
- добавки, отвечающие требованиям 5.7.1.2 для каждой рабочей пробы.

7.7.3 Получают в условиях внутрилабораторной прецизионности для каждой l ($l = 1, \overrightarrow{L}$) рабочей пробы три результата контрольных измерений[2)] содержания определяемого компонента: два результата контрольных измерений рабочей пробы (основной — $\overline{X}_{1l}$ и повторный $\overline{X}_{2l}$) и результат контрольного измерения рабочей пробы с внесенной добавкой $C_{дl} - \overline{X}_l'$.

7.7.4 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результат контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{кl}$ и результат контрольной процедуры для контроля погрешности $K_{кl}$ по формулам:

$$R_{кl} = \left|\overline{X}_{1l} - \overline{X}_{2l}\right|;$$

$$K_{кl} = \overline{X}_l' - \overline{X}_{1l} - C_{дl}.$$

7.7.5 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности S_x, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$, статистические оценки математического ожидания систематической погрешности лаборатории $\Theta_л'$ и СКО систематической погрешности лаборатории S_c, норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории K_{s_c}, норматив контроля правильности $K_П$ по формулам:

$$S_x = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{R_{кl}^2}{2L}};\quad K_{ВП} = \mu(f)\sigma_{R_л};\quad \Theta_л' = \sum_{l=1}^{L} \frac{K_{кl}}{L};\quad S_c = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{\left(K_{кl} - \Theta_л'\right)^2}{L(L-1)}};$$

---

1) При этом рабочие пробы должны быть стабильны на время проведения контрольных измерений.

2) За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

$$K_{s_c} = \mu(f)\sigma_{c_л} = \mu(f)\Delta_{c_л}/2;\ K_П = \sqrt{\left(t_{табл}(f)S_c\right)^2 + \Delta^2_{c_л}},$$

где $\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для числа степеней свободы f ($f = L$ при расчете $K_{ВП}$, $f = L - 1$ при расчете K_{s_c}), указан в таблице 15;

$\sigma_{R_л}$ — СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах;

$t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = L - 1$ [указан в таблице Г.2 (приложение Г)];

$\pm\Delta_{c_л}$ — характеристика систематической погрешности лаборатории, соответствующая содержанию компонента в анализируемых пробах $\left(\Delta_{c_л} = \left|\Delta_{c_л,н}\right| = \Delta_{c_л,в}\right)$;

$\sigma_{c_л}$ — СКО систематической погрешности лаборатории, соответствующее содержанию компонента в анализируемых пробах.

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала $\left[\Delta_{c_л,н},\ \Delta_{c_л,в}\right]$, то норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории K_{s_c} рассчитывают по формуле

$$K_{s_c} = \mu(f)\sigma_{c_л},$$

верхнее значение $K_{П,в}$ и нижнее значение $K_{П,н}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$K_{П,в}\left(K_{П,н}\right) = \Theta_л \pm \sqrt{\left(t_{табл}(f)S_c\right)^2 + 4\sigma^2_{c_л}},$$

где $\Theta_л = \dfrac{\Delta_{c_л,н} + \Delta_{c_л,в}}{2}$; $\sigma_{c_л} = \dfrac{\Delta_{c_л,в} - \Delta_{c_л,н}}{4}$;

$\left[\Delta_{c_л,н},\ \Delta_{c_л,в}\right]$ — границы интервала, в котором с вероятностью $P = 0{,}95$ находится систематическая погрешность лаборатории.

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

$$S_X \le K_{ВП},\ S_c \le K_{s_c}\ и\ \left|\Theta'_л\right| \le K_П.$$

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

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_X \le K_{ВП},\ S_c \le K_{s_c}\ и\ K_{П,н} \le \Theta'_л \le K_{П,в}.$$

7.7.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием нескольких рабочих проб, если показатели качества результатов анализа заданы в единицах измеряемых содержаний) приведена в таблице Л.3 (приложение Л).

7.8 Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб [если показатели качества результатов анализа заданы в относительных единицах для диапазона (поддиапазона) анализа рабочих проб]

7.8.1 Эксперимент проводят при нестабильности рабочих проб в течение контролируемого периода[1)] и выполнении условий 5.7.1.1.

[1)] При этом рабочие пробы должны быть стабильны на время проведения контрольных измерений.

7.8.2 При проведении эксперимента используют добавки, отвечающие требованиям 5.7.1.2 для каждой пробы.

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

7.8.4 Рассчитывают для каждой рабочей пробы результаты контрольных процедур в относительных единицах: для контроля внутрилабораторной прецизионности $R'_{к,\,оl}$ и для контроля погрешности $K'_{к,\,оl}$ по формулам:

$$R'_{к,\,оl} = \left|\overline{X}_{1l} - \overline{X}_{2l}\right| / \overline{\overline{X}};$$

$$K'_{к,\,оl} = \left(\overline{X}'_l - \overline{X}_{1l} - C_{дl}\right) / \sqrt{\left(\overline{X}'_l\right)^2 + \left(\overline{X}_{1l}\right)^2}.$$

7.8.5 Рассчитывают статистическую оценку СКО внутрилабораторной прецизионности $S_{x,\,о}$, норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП,\,о}$, статистические оценки математического ожидания систематической погрешности лаборатории $\Theta'_{л,\,о}$ и СКО систематической погрешности лаборатории $S_{c,\,о}$, норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории $K_{s_{c,о}}$, норматив контроля правильности $K_{П,\,о}$ по формулам

$$S_{x,\,о} = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{R'^2_{к,\,оl}}{2L}};\quad K_{ВП,\,о} = 0{,}01\mu(f)\sigma_{R_{Л,\,отн}};\quad \Theta'_{л,\,о} = \sum_{l=1}^{L} \frac{K'_{к,\,оl}}{L};\quad S_{c,о} = \sqrt{\sum_{l=1}^{L} \frac{\left(K'_{к,\,оl} - \Theta'_{л,\,о}\right)^2}{L(L-1)}};$$

$$K_{s_{c,о}} = 0{,}01\mu(f)\sigma_{c_{Л,\,отн}} = 0{,}01\mu(f)\sigma_{c_Л}/2;\quad K_{П,о} = \sqrt{\left(t_{табл}(f)S_{c,о}\right)^2 + \left(0{,}01\delta_{c_Л}\right)^2},$$

где $\mu(f)$ — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки, для числа степеней свободы f ($f = L$ при расчете $K_{ВП}$, $f = L - 1$ при расчете K_{s_c}), приведен в таблице 15;

$\sigma_{R_{Л,\,отн}}$ — СКО внутрилабораторной прецизионности в относительных единицах, %;

$t_{табл}(f)$ — квантиль t-распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = L - 1$ [указан в таблице Г.2 (приложение Г)];

$\pm\delta_{c_Л}$ — характеристика систематической погрешности лаборатории в относительных единицах, %, $\left(\delta_{c_Л} = \left|\delta_{c_Л,\,н}\right| = \delta_{c_Л,\,в}\right)$;

$\sigma_{c_{Л,отн}}$ — СКО систематической погрешности лаборатории в относительных единицах.

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала $\left[\delta_{c_Л,\,н},\ \delta_{c_Л,\,в}\right]$, то норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории K_{s_c} рассчитывают по формуле

$$K_{s_{c,\,о}} = 0{,}01\mu(f)\sigma_{c_{Л,отн}},$$

---

1) За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

верхнее значение $K_{П,\,в}$ и нижнее значение $K_{П,\,н}$ норматива контроля правильности рассчитывают по формуле

$$K_{П,о,\,в}\left(K_{П,\,о,н}\right)=\Theta_{л,о}\pm\sqrt{\left(t_{табл}(f)S_{c,о}\right)^2+4\left(0{,}01\sigma_{c_{л,отн}}\right)^2},$$

где $\Theta_{л,о}=\dfrac{\delta_{c_{л},\,н}+\delta_{c_{л},\,в}}{2}$; $\sigma_{c_{л,отн}}=\dfrac{\delta_{c_{л},\,в}-\delta_{c_{л},\,н}}{4}$;

$\left[\delta_{c_{л},\,н},\ \delta_{c_{л},\,в}\right]$ — границы интервала, в котором с вероятностью P = 0,95 находится систематическая погрешность лаборатории.

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

$$S_{X,\,о}\le K_{ВП,о},\ S_{c,\,о}\le K_{s_{c,о}}\ \text{и}\ \left|\Theta'_{л,о}\right|\le K_{П,о}.$$

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

Примечание — Если характеристика систематической погрешности лаборатории представлена в виде несимметричного относительно нуля интервала, стабильность процесса анализа признают удовлетворительной при выполнении следующих условий:

$$S_{X,о}\le K_{ВП,о},\ S_{c,\,о}\le K_{s_{c,о}}\ \text{и}\ K_{П,\,о,\,н}\le\ \Theta'_{л,о}\le K_{П,\,о,\,в}.$$

7.8.7 Форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок (с использованием нескольких рабочих проб) в случае, если показатели качества результатов анализа заданы в относительных единицах для диапазона (поддиапазона) анализа рабочих проб, аналогична приведенной в таблице Л.3 (приложение Л).

7.9 Если процедура контроля предусматривала использование показателей качества результатов анализа, установленных расчетным путем (по 4.7), то фактически обеспечиваемые в лаборатории значения этих показателей могут быть определены на основе объединения данных ряда экспериментов, проводимых при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа.

С этой целью формируют контрольные процедуры (для контроля внутрилабораторной прецизионности и для контроля погрешности) и рассчитывают их результаты на основе результатов контрольных измерений, полученных в экспериментах с использованием ОК или рабочих проб, содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателей качества результатов анализа в единицах измеряемых содержаний или в относительных единицах. Число контрольных процедур, необходимое для достоверной оценки показателей качества результатов анализа (внутрилабораторной прецизионности, погрешности), определяют в соответствии с приложением Ж. Расчет оценок показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с 6.3.2.5, 6.3.3.5—6.3.3.10.

Если $\Delta'_л\le\Delta\left(\delta'_л\le\delta\right)$, то полученное значение $\Delta'_л\left(\delta'_л\right)$ принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б).

Если $\Delta'_л>\Delta$ или $\delta'_л>\delta$ (что может быть следствием незначительного числа контрольных измерений при проведении отдельных экспериментов по проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа), то определяют и реализуют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа и принимают решение об увеличении числа контрольных измерений при проведении последующей периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа.

8 Контроль стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа

8.1 Контроль стабильности результатов анализа с применением алгоритмов ВСК по альтернативному признаку позволяет осуществлять контроль погрешности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа.

8.2 При организации ВСК в зависимости от специфики анализа, наличия средств контроля выбирают алгоритмы получения результатов контрольных процедур (по 5.5—5.9, 6.2.2).

8.3 При проведении ВСК используют одноступенчатый корректируемый план статистического контроля по альтернативному признаку для приемлемого уровня качества 10 % или 6,5 % по [9].

Примечания

1 Под приемлемым уровнем качества понимают максимальную долю дефектных результатов анализа (результатов анализа с погрешностью, больше установленной) в контролируемой партии рабочих проб, при которой стабильность результатов анализа не может быть подвергнута сомнению.

2 При анализе состава проб объектов окружающей среды целесообразно использовать план статистического контроля для приемлемого уровня качества 10 %, при анализе проб промышленного производства — 6,5 %.

8.4 Параметрами одноступенчатого плана ВСК по альтернативному признаку являются:

- объем контролируемой совокупности результатов анализа рабочих проб (объем партии — N);
- число контрольных процедур (объем контрольной выборки — B), необходимых для оценки качества результатов анализа партии рабочих проб, выполняемых в течение контролируемого периода;
- нормативы ВСК — приемочные и браковочные числа (h и h' соответственно).

8.5 Приемочное число является критерием для признания результатов ВСК удовлетворительными. Под приемочным числом понимают число, равное допустимому числу дефектных результатов контрольных процедур в выборке B, при этом результат контрольной процедуры считают дефектным, если он превышает установленный для него норматив контроля.

Браковочное число является критерием для признания результатов ВСК неудовлетворительными (как правило, $h' = h + 1$).

8.6 Критерии определения объема контрольной выборки и значения приемочных и браковочных чисел в зависимости от объема партии и уровня контроля качества (нормальный, усиленный, ослабленный контроль) приведены в таблице 16 для приемлемого уровня качества 10 % и в таблице 17 для приемлемого уровня качества 6,5 %. На стадии внедрения в лаборатории ВСК используют нормальный уровень контроля качества (нормальный контроль).

Таблица 16 — Критерии определения объема выборки и значения приемочного и браковочного чисел для приемлемого уровня качества 10 % (в соответствии с [9])

Объем партии (число результатов анализа) N	Объем выборки[1] B	Контроль			
		усиленный	нормальный	ослабленный	
		Приемочные числа[2] h		Приемочные числа h	Браковочные числа h'
От 2 до 8	2(2)	0	1	0	2
« 9 « 15	3(2)	1	1	0	2
« 16 « 25	5(2)	1	1	0	2
« 26 « 50	8(3)	1	2	1	3
« 51 « 90	13(5)	2	3	1	4
« 91 « 150	20(8)	3	5	2	5
« 151 « 280	32(13)	5	7	3	6
« 281 « 500	50(20)	8	10	5	8
« 501 « 1200	80(32)	12	14	7	10
« 1201 « 3200	125(50)	18	21	10	13
« 3201 « 10000	200(80)	18	21	10	13
« 10001 « 35000	315(125)	18	21	10	13
« 35001 « 150000	500(200)	18	21	10	13
« 150000 « 500000	800(315)	18	21	10	13
500001 и выше	1250(500)	18	21	10	13

[1] Объем выборки в скобках указан для ослабленного контроля.

[2] Браковочные числа $h' = h + 1$.

Т а б л и ц а 17 — Критерии определения объема выборки и значения приемочного числа для приемлемого уровня качества 6,5 % (в соответствии с [9])

Объем партии (число результатов анализа) N	Объем выборки[1] B	Контроль			
		усиленный	нормальный	ослабленный	
		Приемочные числа[2] h		Приемочные числа h	Браковочные числа h'
От 2 до 8	2(2)	0	0	0	1
« 9 « 15	3(2)	0	0	0	1
« 16 « 25	5(2)	1	1	0	2
« 26 « 50	8(3)	1	1	0	2
« 51 « 90	13(5)	1	2	1	3
« 91 « 150	20(8)	2	3	1	4
« 151 « 280	32(13)	3	5	2	5
« 281 « 500	50(20)	5	7	3	6
« 501 « 1200	80(32)	8	10	5	8
« 1201 « 3200	125(50)	12	14	7	10
« 3201 « 10000	200(80)	18	21	10	13
« 10001 « 35000	315(125)	18	21	10	13
« 35001 « 150000	500(200)	18	21	10	13
« 150000 « 500000	800(315)	18	21	10	13
500001 и выше	1250(500)	18	21	10	13

[1] Объем выборки в скобках указан для ослабленного контроля.
[2] Браковочные числа $h' = h + 1$.

8.7 Для реализации алгоритма контроля проводят контрольные измерения[1] для получения результатов контрольных процедур, распределяя их по таблице случайных чисел или другим случайным образом среди рядовых анализов рабочих проб.

При контроле внутрилабораторной прецизионности рассчитывают результат контрольной процедуры $R_к$ в соответствии с 6.2.2, норматив контроля (предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$) по формуле

$$R_л = 2{,}77\sigma_{R_л},$$

где $\sigma_{R_л}$ — значение СКО внутрилабораторной прецизионности (показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа), соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение $\overline{\overline{X}}$ ($\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}$) результатов контрольных измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, используемых для получения результата контрольной процедуры $R_к$.

8.8 Результаты контрольных процедур $K_к$ и значения нормативов контроля K при контроле погрешности рассчитывают в соответствии с выбранным алгоритмом получения результата контрольной процедуры по 5.5—5.9.

8.9 Подсчитывают в выборке B число $h_к$ дефектных результатов контрольных процедур, т. е. результатов, для которых результат контрольной процедуры ($K_к$ или $R_к$) выходит за нормативы контроля (K или $R_л$):

$|K_к| > K$ — при контроле погрешности результатов анализа;

$R_к > R_л$ — при контроле внутрилабораторной прецизионности.

Примечание — Если характеристика погрешности результатов анализа задана в виде несимметричного относительно нуля интервала, результат контрольной процедуры при контроле погрешности результатов анализа считают дефектным при выполнении условия

$$K_к > K_в \text{ или } K_к < K_н.$$

[1] За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены НД на методику анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости по 5.10.

8.10 Полученное значение $h_к$ сравнивают с приемочным числом h.

Если $h_к \leq h$, то внутрилабораторную прецизионность (при контроле внутрилабораторной прецизионности) или погрешность результатов анализа (при контроле погрешности) партии рабочих проб, полученных в течение контролируемого периода, считают удовлетворительной.

Если $h_к \geq h'$, то внутрилабораторную прецизионность или погрешность результатов анализа признают неудовлетворительной.

После выяснения и устранения возможных причин неудовлетворительной внутрилабораторной прецизионности или погрешности результатов анализа может быть принято одно из следующих решений: провести повторный ВСК результатов анализа партии рабочих проб; установить для последующей выборки B контрольных процедур более жесткий уровень контроля качества.

8.11 Если внутрилабораторная прецизионность или погрешность результатов анализа при нормальном контроле в течение десяти последовательных контролируемых периодов (десяти последовательных партий результатов анализа) признана удовлетворительной и суммарное количество дефектных результатов контрольных процедур в десяти выборках не превосходит соответствующего предельного числа, указанного в таблице 18, допускают переход на ослабленный уровень контроля качества (ослабленный контроль). Если при проведении ослабленного контроля число дефектных результатов контрольных процедур окажется меньше браковочного числа, но больше приемочного, переходят на нормальный контроль.

Таблица 18 — Предельные числа дефектных результатов контрольных процедур для перехода к ослабленному контролю

Объем десяти выборок	Предельное число при приемлемом уровне качества	
	10 %	6,5 %
20—29	0	0
30—49	0	0
50—79	2	0
80—129	4	2
130—199	8	4
200—319	14	8
320—499	24	14
500—799	40	25
800—1249	68	42
1250—1999	110	69
2000—3149	181	115

8.12 При освоении новых методик анализа (разработке новых НД на методики анализа) целесообразно применение усиленного контроля. Переход от усиленного к нормальному контролю осуществляют, если внутрилабораторная прецизионность или погрешность результатов анализа в течение пяти последовательных контролируемых периодов (для пяти последовательных партий результатов анализа) признана удовлетворительной.

Переход от нормального контроля к усиленному рекомендуют в случае признания неудовлетворительным качества анализа двух из пяти последовательных партий результатов анализа.

8.13 Схема ВСК внутрилабораторной прецизионности (погрешности результатов анализа) показана на рисунке 1.

8.14 Форма регистрации результатов ВСК внутрилабораторной прецизионности приведена в приложении М. Результаты ВСК погрешности результатов анализа регистрируют аналогично.

8.15 Если при проведении ВСК используемые при расчете нормативов контроля (для выявления дефектных результатов контрольных процедур) показатели качества результатов анализа установлены также расчетным путем, то фактически обеспечиваемые в лаборатории значения этих показателей могут быть установлены на основе результатов контрольных процедур[1)] ($R_{кj}$ — для внутрилабораторной прецизионности, $K_{кj}$ — для погрешности), полученных при реализации ВСК с использованием ОК или рабочих проб,

[1)] Без учета дефектных результатов.

содержание определяемого компонента в которых соответствует диапазону (поддиапазону) с постоянным значением показателей качества результатов анализа[1]. Число контрольных процедур, необходимое для достоверной оценки показателей качества результатов анализа (внутрилабораторной прецизионности, погрешности), определяют в соответствии с приложением Ж. Расчет оценок показателей качества результатов анализа проводят в соответствии с 6.3.2.5, 6.3.3.5—6.3.3.10.

Если $\Delta_{л}' \leq \Delta$, то полученное значение $\Delta_{л}'$ принимают в качестве показателя точности результатов анализа для его последующего использования. Установленное значение показателя точности результатов анализа и соответствующих ему показателей внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа оформляют протоколом по Б.5 (приложение Б).

При последующем проведении ВСК установленные значения $\Delta_{л}$, $\sigma_{R_{л}}$ используют при расчете нормативов контроля, соответствующих алгоритмам получения результатов контрольных процедур.

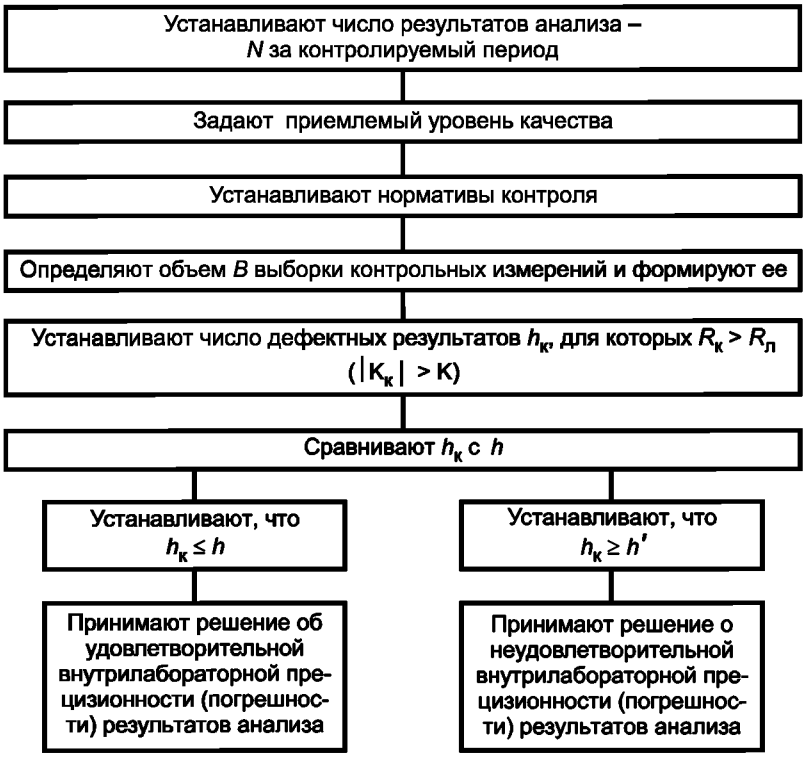

Рисунок 1 — Схема ВСК внутрилабораторной прецизионности (погрешности) результатов анализа по альтернативному признаку

[1] Если показатели качества методики анализа постоянны в относительных единицах, то для оценивания показателей качества результатов анализа могут быть использованы результаты контрольных процедур в относительных величинах.

Приложение А
(справочное)

Обозначения и сокращения

А.1 Сокращения

В настоящих рекомендациях применены следующие сокращения:

НД — нормативный документ;
ОК — образец для контроля;
СО — стандартный образец;
АС — аттестованная смесь;
СКО — среднее квадратическое отклонение;
СИ — средство измерений;
ВСК — выборочный статистический контроль;
КПКП — контрольная процедура для контроля погрешности;
ОО — образец для оценивания.

А.2 Обозначения

В настоящих рекомендациях применены следующие обозначения:

P — доверительная вероятность;

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

$\sigma(\Delta)$ — показатель точности методики анализа, характеристика погрешности методики анализа (точечная оценка);

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

$\pm\delta_л$ — показатель точности результатов анализа (для P = 0,95), характеристика погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (интервальная оценка);

$\sigma(\Delta_л)$ — показатель точности результатов анализа, характеристика погрешности результатов анализа (точечная оценка);

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

$\sigma(\Delta_c)$ — показатель правильности методики анализа, характеристика систематической погрешности методики анализа (точечная оценка);

Θ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности методики анализа;

$\pm\Delta_{c_л}$, $[\Delta_{c_л,\,н}, \Delta_{c_л,\,в}]$ — показатель правильности результатов анализа (для P = 0,95), характеристика систематической погрешности лаборатории (интервальная оценка);

$\pm\delta_{c_л}$ — показатель правильности результатов анализа (для P = 0,95), характеристика систематической погрешности лаборатории в относительных единицах, % (интервальная оценка);

$\sigma_{c_л}$ — показатель правильности результатов анализа, характеристика систематической погрешности лаборатории (точечная оценка);

$\sigma_{c_л,\,отн}$ — показатель правильности результатов анализа, характеристика систематической погрешности лаборатории в относительных единицах, % (точечная оценка);

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

σ_R — показатель воспроизводимости методики анализа (точечная оценка);

R — предел воспроизводимости;

$\sigma_{R_л}$ — показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа (точечная оценка);

$\sigma_{R_л,\,отн}$ — показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в относительных единицах, % (точечная оценка);

$R_л$ — предел внутрилабораторной прецизионности;

σ_r — показатель повторяемости методики анализа (точечная оценка);

$\sigma_{r,\,отн}$ — показатель повторяемости методики анализа в относительных единицах, % (точечная оценка);

r_n — предел повторяемости для n результатов параллельных определений;

n — число параллельных определений;

X — результат единичного анализа, результат контрольного определения;

$\overline{X}$ — результат анализа, результат контрольного измерения;

$\overline{\overline{X}}$ — среднее арифметическое значение результатов анализа, результатов контрольных измерений;

C — аттестованное значение ОК, аттестованное значение ОО;

η — коэффициент разбавления;

$C_д$ — значение добавки;

$К_к$ — результат контрольной процедуры при контроле погрешности;

К — норматив контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

$К_в$ — верхнее значение норматива контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

$К_н$ — нижнее значение норматива контроля погрешности при оперативном контроле процедуры анализа;

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

$r_к$ — результат контрольной процедуры при контроле повторяемости;

S — СКО;

X_{max} — максимальный результат из n параллельных определений;

X_{min} — минимальный результат из n параллельных определений;

$К_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт Шухарта для контроля погрешности;

$R_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$К_{пр,\ в}$, $К_{пр}$ — верхний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$К_{пр,\ н}$ — нижний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$R_{пр}$ — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_{пр}$ — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$К_{д,\ в}$, $К_д$ — верхний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$К_{д,\ н}$ — нижний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности;

$R_д$ — предел действия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности;

$r_д$ — предел действия при построении контрольных карт для контроля повторяемости;

$К_{к,\ о}$ $\left(К'_{к,о}\right)$ — результат контрольной процедуры при контроле погрешности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$R_{к,о}$ $\left(R'_{к,\ о}\right)$ — результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$r_{к,о}$ $\left(r'_{к,\ о}\right)$ — результат контрольной процедуры при контроле повторяемости в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{пр,\ в,\ о}$ $\left(К'_{пр,\ в,о}\right)$ — верхний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{пр,\ н,\ о}$ $\left(К'_{пр,\ н,о}\right)$ — нижний предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$R_{пр,\ о}$ $\left(R'_{пр,\ о}\right)$ — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$r_{пр,\ о}$ $\left(r'_{пр,\ о}\right)$ — предел предупреждения при построении контрольных карт для контроля повторяемости в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{д,\ в,\ о}$ $\left(К'_{д,\ в,о}\right)$ — верхний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$К_{д,\ н,\ о}$ $\left(К'_{д,\ н,о}\right)$ — нижний предел действия при построении контрольных карт для контроля погрешности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$R_{д,\ о}$ $\left(R'_{д,\ о}\right)$ — предел действия при построении контрольных карт для контроля внутрилабораторной прецизионности в приведенных величинах (в относительных величинах);

$r_{д,\,о}$ $\left(r'_{д,\,о}\right)$ — предел действия при построении контрольных карт для контроля повторяемости в приведенных величинах (в относительных величинах);

L — число контрольных процедур;

$Г_в$ — верхняя граница регулирования при построении контрольных карт кумулятивных сумм;

$Г_н$ — нижняя граница регулирования при построении контрольных карт кумулятивных сумм;

$Г_{ср}$ — средняя линия при построении контрольных карт кумулятивных сумм;

KU^+, KU^- — кумулятивная сумма;

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

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

$К_{П,\,в}$ — верхнее значение норматива контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$К_{П,\,н}$ — нижнее значение норматива контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

$К_{s_c}$ — норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;

f — число степеней свободы;

l, j — текущий индекс;

$h_к$ — число дефектных результатов контрольных процедур;

h — приемочное число;

h' — браковочное число;

N — объем партии результатов анализа рабочих проб;

B — объем выборки;

γ^* — соотношение между показателем внутрилабораторной прецизионности результатов анализа и показателем повторяемости;

$\Theta_{лк}$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре;

$\sigma_к$ — СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Общие требования к организации эксперимента по установлению показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории

Б.1 Оценку показателей качества результатов анализа проводит назначаемый руководителем лаборатории совет специалистов, в состав которого входят аналитики и метрологи, имеющие достаточный опыт в разработке и оценке метрологических характеристик методик анализа. Необходимо, чтобы специалисты, входящие в состав совета, владели:

- номенклатурой характеристик погрешности методик и результатов анализа;
- формами представления и способами выражения показателей точности, правильности, прецизионности методик и результатов анализа;
- формами представления результатов анализа;
- расчетными и экспериментально-расчетными методами оценки характеристик погрешности и ее составляющих;
- основными методами измерений, положенными в основу методик анализа;
- методологией планирования и проведения метрологических исследований при реализации в лаборатории методики анализа.

Б.2 Совет специалистов разрабатывает программу оценивания характеристик погрешности и ее составляющих. При разработке программы следует предусмотреть:

- перечень оцениваемых характеристик погрешности и ее составляющих;

- число образцов для оценивания;
- необходимое число серий результатов параллельных определений каждого образца;
- форму представления экспериментальных данных;
- сроки проведения эксперимента.

Б.3 Рекомендуемые методы оценки показателей качества результатов анализа приведены в приложении В.

Б.4 Результаты оценки показателей качества результатов анализа оформляют протоколом по Б.5. Протокол утверждает руководитель лаборатории, применяющей методику, при наличии согласующей подписи представителя метрологической службы и (или) управляющего по качеству лаборатории, если последнему соответствующие функции переданы метрологической службой предприятия.

Б.5 Форма протокола оценки показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в конкретной лаборатории

Протокол

установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории[1)]

Наименование лаборатории, применяющей данную методику _____

Наименование методики анализа _____

Обозначение НД на методику анализа _____

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе
данных специального эксперимента, контрольных измерений,
ненужное зачеркнуть
полученных в период с ___ по ____.

Диапазон измерений и значения показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа:

Диапазон измерений	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в виде СКО $\sigma_{R_Л}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P) $\Delta_{c_Л, н}$, $\Delta_{c_Л, в}$ или $\pm\Delta_{c_Л}$ при $\lvert\Delta_{c_Л, н}\rvert = \Delta_{c_Л, в}$	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P) $\Delta_{Л, н}$, $\Delta_{Л, в}$ или $\pm\Delta_Л$ при $\lvert\Delta_{Л, н}\rvert = \Delta_{Л, в}$

СОГЛАСОВАНО
Представитель метрологической службы предприятия (управляющий по качеству лаборатории)

_____

«___»_____200__г.

Утверждаю
Руководитель лаборатории

_____

«___»_____200__г.

[1)] Установленные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены по результатам внутреннего контроля. В этом случае необходимо оформление нового протокола.

Приложение В
(рекомендуемое)

Методы оценки показателей качества результатов анализа

В.1 В настоящих рекомендациях рассмотрены следующие методы оценки показателей качества результатов анализа:

- с помощью набора образцов для оценивания (ОО);
- с применением метода добавок.

В.2 Основные допущения при использовании методов оценки показателей качества результатов анализа

В.2.1 Распределение случайной погрешности результата анализа принимают нормальным[1].

В.2.2 Распределение неисключенной систематической погрешности лаборатории принимают нормальным[2].

В.2.3 Распределение погрешности аттестованного значения ОО и аттестованного значения добавки принимают равномерным.

В.2.4 Влияющие факторы пробы не оказывают значимого влияния на погрешность результата анализа.

В.3 Метод оценки показателей качества результатов анализа с помощью набора образцов для оценивания

В.3.1 Требования к ОО

В.3.1.1 В качестве ОО используют СО или АС[3].

В.3.1.2 ОО выбирают таким образом, чтобы содержание определяемого компонента в ОО позволило охватить весь диапазон анализа рабочих проб.

В.3.1.3 Общий состав ОО соответствует области применения методики анализа.

В.3.1.4 ОО стабильны во время проведения эксперимента.

В.3.1.5 В общем случае число ОО не менее трех.

Примечания

1 Если по априорным данным установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов анализа, получаемых по методике, от измеряемого содержания (например, небольшой диапазон измерений) или получена информация о линейной зависимости погрешности от измеряемого содержания, то допускают использование одного или двух ОО соответственно.

2 Если для оценки показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа использованы рабочие пробы, то число ОО для оценки показателя правильности результатов анализа определяют после установления значений показателя внутрилабораторной прецизионности для всего диапазона анализа рабочих проб.

В.3.2 Порядок проведения эксперимента и форма представления результатов

В.3.2.1 В соответствии с требованиями НД на методику анализа получают L результатов анализа аттестованной характеристики в пробах ОО, используемых при проведении эксперимента. Число результатов анализа для каждого ОО устанавливают достаточным для обеспечения достоверной оценки характеристики систематической погрешности лаборатории[4] [может быть определено по таблице Ж.3[5] (приложение Ж)].

При анализе каждого ОО соблюдают условия внутрилабораторной прецизионности, реализуемые в лаборатории (разные операторы, разное время, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т. д.). При этом число результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений), соответствует установленному в методике для анализируемых проб.

Примечания

1 Если методикой анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, то для целей эксперимента в условиях повторяемости получают два результата единичного анализа (n = 2).

2 Если после обработки и исключения резко выпадающих результатов анализа недостаточно данных для достоверной оценки показателей качества, дополнительно получают необходимое число результатов анализа.

---

[1] На практике достаточно, чтобы распределение случайной погрешности результата анализа было симметричным и одномодальным.

[2] На практике достаточно, чтобы распределение систематической погрешности лаборатории было симметричным и одномодальным.

[3] Для оценки показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа допускают использование рабочих проб.

[4] Оценку систематической погрешности лаборатории признают достоверной, если ее неопределенность не превышает 0,33.

[5] При оценке характеристики случайной погрешности результатов анализа с использованием рабочих проб число результатов анализа может быть определено по таблице Ж.2 (приложение Ж).

В.3.2.2 Экспериментальные данные вносят в таблицу по форме таблицы В.1.

Примечание — Если методикой анализа предусмотрено внесение соответствующей поправки в результаты анализа, то в таблице В.1 представляют исправленные результаты.

Таблица В.1 — Результаты единичного анализа содержания компонента в образцах для оценивания

Номер ОО ($m = 1, \overrightarrow{M}$)	Содержание определяемого компонента в ОО (аттестованное значение ОО) C_m	Погрешность аттестованного значения ОО Δ_{Om}	Номер серии результатов единичного анализа ($l = 1, \overrightarrow{L}$)	Результаты единичного анализа, полученные в условиях повторяемости (номер результата единичного анализа i, $i = 1, \overrightarrow{n}$)				
				1	...	i	...	n
1	C_1	Δ_{O1}	1	X_{111}	...	X_{11i}	...	X_{11n}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{1L1}	...	X_{1Li}	...	X_{1Ln}
.	.	.	.	.	...	.	...	.
m	C_m	Δ_{Om}	1	X_{m11}	...	X_{m1i}	...	X_{m1n}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			l	X_{ml1}	...	X_{mli}	...	X_{mln}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{mL1}	...	X_{mLi}	...	X_{mLn}
.	.	.	.	.	...	.	...	.
M	C_M	Δ_{OM}	1	X_{M11}	...	X_{M1i}	...	X_{M1n}
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			L	X_{ML1}	...	X_{MLi}	...	X_{MLn}

В.3.2.3 Оценка показателя повторяемости результатов анализа

Рассчитывают среднее арифметическое значение $\overline{X}_{ml}$ и выборочную дисперсию S^2_{ml} результатов единичного анализа содержаний компонента в m-м ОО, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$\overline{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \overline{X}_{mli}}{n}; \quad S^2_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(X_{mli} - \overline{X}_{ml}\right)^2}{n-1},$$

$$m = 1, \ldots, M; \quad l = 1, \ldots, L.$$

На основе полученных значений выборочных дисперсий $S^2_{m1}, \ldots, S^2_{mL}$ в m-м ОО проверяют гипотезу о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена.

Значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$ рассчитывают по формуле

$$G_{m(\max)} = \frac{\left(S^2_{ml}\right)_{\max}}{\sum_{l=1}^{L} S^2_{ml}}$$

и сравнивают ее с $G_{табл}$ для числа степеней свободы $\nu = n - 1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f = L$, соответствующего числу суммируемых дисперсий, и принятой доверительной вероятности $P = 0{,}95$ [значения $G_{табл}$ приведены в таблице Г.1 (приложение Г)].

Если $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$, то соответствующее $\left(S_{ml}^2\right)_{\max}$ из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют для следующего по значению S_{ml}^2 и т. д. до тех пор, пока $G_{m(\max)}$ не станет меньше либо равно $G_{\text{табл}}$.

Неисключенные из расчетов S_{ml}^2 считают однородными и по ним оценивают СКО, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-м ОО. Эти СКО рассчитывают по формуле

$$S_{r,\,m} = \sqrt{\frac{\sum\limits_{l=1}^{L} S_{ml}^2}{L}},$$

где в числе слагаемых нет отброшенных значений.

Показатель повторяемости результатов анализа в виде СКО $\sigma_{r_{\text{л}},\,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m-м ОО, устанавливают, принимая равным $S_{r,\,m}$:

$$\sigma_{r_{\text{л}},\,m} \approx S_{r,\,m}.$$

Установленные значения $\sigma_{r_{\text{л}},\,m}$ сравнивают со значениями характеристики повторяемости методики анализа $\sigma_{r,\,m}$.

В случае, если $\sigma_{r_{\text{л}},\,m} > \sigma_{r,\,m}$, делают вывод о недостаточном внедрении в лаборатории конкретной методики анализа и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

В случае, если $\sigma_{r_{\text{л}},\,m} \le \sigma_{r,\,m}$, показатель повторяемости результатов анализа принимают равным $\sigma_{r,\,m}$.

В.3.2.4 Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

Оценку показателя внутрилабораторной прецизионности проводят с использованием результатов анализа $\overline{X}_{ml}$ (по В.3.2.3), на основе которых был оценен показатель повторяемости результатов анализа.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов анализа $\overline{\overline{X}}_m$ и СКО $S_{R,\,m}$ средних арифметических по серии $\overline{\overline{X}}_{ml}$ относительно общего среднего $\overline{\overline{X}}_m$:

$$\overline{\overline{X}}_m = \sum_{l=1}^{L} \overline{X}_{ml} / L; \quad S_{R,\,m} = \sqrt{\frac{\sum\limits_{l=1}^{L}\left(\overline{X}_{ml} - \overline{\overline{X}}_m\right)^2}{L-1}}, \; m = 1, \ldots, M.$$

Проводят проверку на наличие выбросов по критерию Граббса[1)].

Для результатов анализа каждого ОО $\left\{\overline{X}_{ml},\, l = 1, \ldots, L\right\}$ находят максимальное $\overline{X}_{m,\max}$ и минимальное $\overline{X}_{m,\min}$ значения.

Рассчитывают статистики Граббса:

$GR_{m,\max} = \dfrac{\overline{X}_{m,\max} - \overline{\overline{X}}_m}{S_{R,\,m}}$ и $GR_{m,\min} = \dfrac{\overline{\overline{X}}_m - \overline{X}_{m,\min}}{S_{R,\,m}}$ и сравнивают их с критическим значением $GR_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $f = L$, соответствующего числу результатов анализа, и принятой доверительной вероятности $P = 0{,}95$ [значения $GR_{\text{табл}}$ приведены в таблице Г.3 (приложение Г)].

Если $GR_{m,\max} > GR_{\text{табл}}$ или/и $GR_{m,\min} > GR_{\text{табл}}$, то соответствующие результаты $\overline{X}_{m,\max}$ или/и $\overline{X}_{m,\min}$ из дальнейших расчетов исключают.

---

1) Допустима проверка на наличие выбросов путем проведения анализа полученных данных, а также с использованием других критериев.

Процедуру проверки на наличие выбросов продолжают до тех пор, пока не будут выполнены условия:

$$GR_{m,\,\max} \le GR_{\text{табл}} \text{ и } GR_{m,\,\min} \le GR_{\text{табл}}.$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО $\sigma_{R_{\text{л}},\,m}$ для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m-м ОО, устанавливают, принимая равным СКО $S_{R,\,m}$ средних арифметических по серии $\overline{X}_{ml}$ неисключенных (по результатам проверки на наличие выбросов по критерию Граббса) результатов анализа:

$$\sigma_{R_{\text{л}},\,m} \approx S_{R,\,m}.$$

Примечание — Если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений для получения результата анализа, то показатель внутрилабораторной прецизионности рассчитывают по формуле

$$\sigma_{R_{\text{л}},\,m} \approx \sqrt{S^2_{R,\,m} + \frac{S^2_{r,m}}{2}}.$$

В.3.2.5 Оценка показателя правильности результатов анализа

Рассчитывают оценку математического ожидания систематической погрешности лаборатории $\Theta_{\text{л},\,m}$ как разность между средним арифметическим значением результатов анализа $\overline{\overline{X}}_m$ и аттестованным значением m-го ОО C_m:

$$\Theta_{\text{л},\,m} = \overline{\overline{X}}_m - C_m,\ m=1, \ldots, M.$$

Рассчитывают значение критерия Стьюдента t_m:

$$t_m = \frac{\left|\Theta_{\text{л},\,m}\right|}{\sqrt{\frac{S^2_{R,\,m}}{L} + \frac{\Delta^2_{\text{О}m}}{3}}},$$

где $\Delta_{\text{О}m}$ — погрешность аттестованного значения m-го ОО.

Полученное значение t_m сравнивают с $t_{\text{табл}}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0{,}95$. Значения $t_{\text{табл}}(f)$ приведены в таблице Г.2 (приложение Г).

Если $t_m \le t_{\text{табл}}(f)$, то оценка математического ожидания систематической погрешности лаборатории незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta_{\text{л},\,m} = 0$).

Если $t_m > t_{\text{табл}}(f)$, то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса.

В этом случае может быть принято решение (с учетом примечаний к В.3.2.6) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики в лаборатории, поправки на значение $\Theta_{\text{л}}$, т. е. значение $\Theta_{\text{л}}$, соответствующее содержанию $C - \Theta_{\text{л}}(C)$, вычитают из любого результата анализа, полученного согласно методике в этой лаборатории.

При незначимости $\Theta_{\text{л}}$ или при принятом решении о введении в результаты анализа поправки показатель правильности результатов анализа [верхнюю $\Delta_{c_{\text{л}},\,\text{в},\,m}$ и нижнюю $\Delta_{c_{\text{л}},\,\text{н},\,m}$ границы, в которых неисключенная систематическая погрешность лаборатории (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-м ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$], рассчитывают по формуле

$$\Delta_{c_{\text{л}},\,\text{в},\,m} = \left|\Delta_{c_{\text{л}},\,\text{н},\,m}\right| = \Delta_{c_{\text{л}},\,m} = 2\sqrt{\frac{S^2_{R,\,m}}{L} + \frac{\Delta^2_{\text{О}m}}{3}} = 2\sigma_{c_{\text{л}},\,m}.$$

В.3.2.6 Оценка показателя точности результатов анализа

Верхнюю $\Delta_{\text{л},\,\text{в},\,m}$ и нижнюю $\Delta_{\text{л},\,\text{н},\,m}$ границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-м ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0{,}95$, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{л},\,\text{в},\,m} = \left|\Delta_{\text{л},\,\text{н},\,m}\right| = \Delta_{\text{л},\,m} = 2\sqrt{\sigma^2_{R_{\text{л}},\,m} + \sigma^2_{c_{\text{л}},\,m}} = 2\sigma_m\left(\Delta_{\text{л}}\right).$$

Примечания

1 Здесь и далее: при выполнении условия $\frac{\Delta_{c_{л},\,m}}{\sigma_{R_{л},\,m}} < 0{,}8$ показатель точности результатов анализа может быть рассчитан по формуле

$$\Delta_{л,\,в(н),\,m} = \pm 2\sigma_{R_{л},\,m}.$$

2 В случае, если учет $\Theta_л(C)$ при оценке характеристики систематической погрешности лаборатории $(\Delta_{c_{л},\,в(н),\,m} = \Theta_{л,\,m} \pm 2\sigma_{c_{л},\,m})$ не приводит к превышению характеристики погрешности результатов анализа над показателем точности методики анализа, поправку на значение $\Theta_л$ (С) в результат анализа можно не вносить.

В этом случае (для содержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в m-м ОО) показатель точности результатов анализа рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,\,в\,(н),\,m} = \Theta_{л,m} \pm 2\sigma_m(\Delta_л).$$

3 В случае, если учет $\Theta_л$ (C) при оценке характеристики систематической погрешности лаборатории приводит к превышению характеристики погрешности результатов анализа над показателем точности методики анализа, может быть принято решение о внесении в результаты анализа, получаемые при реализации методики, поправки на значение $\Theta_л$ (C).

В этом случае значения показателей правильности и точности результатов анализа рассчитывают по формулам:

$$\Delta_{c_{л},\,в(н),\,m} = \pm 2\sigma_{c_{л},\,m};$$

$$\Delta_{л,\,в\,(н),\,m} = \Theta_{л,m} \pm 2\sigma_m(\Delta_л).$$

В.3.2.7 Установленные значения $\Delta_{л,\,в\,(н),\,m}$ сравнивают с приписанной характеристикой погрешности $\Delta_{в(н),\,m}$. В случае, если $\Delta_{л,\,в,m} > \Delta_{в,\,m}$ или $\Delta_{л,\,н,m} < \Delta_{н,\,m}$, делают вывод о недостаточном внедрении в лаборатории конкретной методики анализа и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа.

В.3.2.8 Установление характеристики погрешности результатов анализа во всем диапазоне анализа рабочих проб

Устанавливают функциональную зависимость показателя точности результатов анализа при реализации методики анализа от содержаний определяемого компонента по значениям $\Delta_{л,\,m}$, C_m (m = 1, ..., M), проверяя при этом с использованием статистических критериев (например, t^*-критерия) адекватность устанавливаемой зависимости экспериментальным данным ($\Delta_{л,\,m}$, C_m)[1].

Так, если определена линейная зависимость погрешности от содержаний определяемого компонента, то для расчета показателя точности результатов анализа в любой точке диапазона, предусмотренного методикой анализа, используют выражение

$$\Delta_{л,\,в}(C) = \left|\Delta_{л,\,н}(C)\right| = \Delta_л(C) = \alpha_1 + \alpha_2 C,$$

где параметры α_1 и α_2 могут быть найдены методом наименьших квадратов.

Диапазон действия методики анализа (для того чтобы на практике было удобно использовать значения показателей качества результатов анализа) может быть разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением значений показателей качества результатов анализа в зависимости от содержаний определяемого компонента можно пренебречь. Разбивку на поддиапазоны осуществляют на основе показателя внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{R_{л},\,m}$. Для этого:

- определяют во всем диапазоне анализа вид зависимости $\sigma_{R_{л},\,m}$ от C_m аналогично процедуре, описанной выше в настоящем пункте;

---

[1] Если показатель точности результатов анализа определен в виде несимметричного относительно нуля интервала, зависимость показателя точности от содержаний определяемого компонента устанавливают аналогично для каждой границы интервала.

- устанавливают границы поддиапазонов, для которых значения $\sigma_{R_л}$, соответствующие верхней и нижней границам поддиапазона, можно признать однородными, т. е. отношение максимальной дисперсии к минимальной не превосходит двух;

- на основе установленного вида зависимости $\Delta_л(C)$ определяют значения $\Delta_л$, соответствующие серединам поддиапазонов, на которые был разбит весь диапазон анализа (по значениям $\sigma_{R_л}$). Найденные значения $\Delta_л$ принимают постоянными в пределах установленных поддиапазонов.

Примечания

1 Если оценка характеристики случайной погрешности результатов анализа проведена с использованием рабочих проб, то необходимое число ОО характеристики систематической погрешности лаборатории устанавливают с учетом числа поддиапазонов, на которые разбивают диапазон действия методики анализа (по значениям $\sigma_{R_л}$).

2 При отсутствии выявляемой зависимости $\sigma_{R_л, m}$ от C_m устанавливают одно значение показателя внутрилабораторной прецизионности для всего диапазона. В этом случае для оценки показателя правильности допускают использование одного ОО.

В.4 Метод оценки показателей качества результатов анализа с применением метода добавок

В.4.1 Применение метода добавок позволяет провести оценивание мультипликативной (пропорционально изменяющейся) части систематической погрешности лаборатории.

Примечание — Применение данного метода допустимо, если на стадии предварительных исследований или по априорным данным установлено, что аддитивная (постоянная) часть систематической погрешности не является статистически значимой частью погрешности результата анализа.

В.4.2 Оценка показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

В.4.2.1 Оценку показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа проводят с использованием рабочих проб[1]. Общие требования к организации эксперимента и методы оценки аналогичны рассмотренным в В.3.1—В.3.2 и приложении Б.

В.4.2.2 На основе установленной зависимости $\sigma_{R_л}$ от содержания определяемого компонента с учетом В.3.2.8 диапазон измерений разбивают на поддиапазоны, в пределах которых можно принять постоянство $\sigma_{R_л}$.

В.4.3 Оценка показателя правильности результатов анализа

В.4.3.1 Для оценки показателя правильности результатов анализа используют рабочие пробы вещества (материала) и рабочие пробы вещества (материала) с известной добавкой[2]. Специально приготовляемые пробы с известной добавкой однородны, соответствуют составу проб веществ (материалов). Погрешность их приготовления не вносит дополнительную статистически значимую погрешность в характеристику систематической погрешности лаборатории. Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не превышает верхней границы поддиапазона, в котором наблюдается (принято) постоянство характеристики внутрилабораторной прецизионности результатов анализа. При этом значение добавки удовлетворяет условию $C_д > 4\sigma_{R_л}$.

В.4.3.2 Для получения необходимого для расчета массива экспериментальных данных для каждого m поддиапазона с принятым постоянным значением $\sigma_{R_л}$ получают в соответствии с методикой серию L результатов анализа $\overline{X}_l$ и $\overline{X}'_l$ определяемого компонента в рабочей пробе и в пробе с добавкой соответственно. Анализ пробы и пробы с добавкой проводят в одинаковых условиях. Число результатов анализа выбирают в соответствии с таблицей Ж.3 (приложение Ж) в зависимости от соотношения $\gamma^* = \sigma_{R_л}/\sigma_r$.

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы В.2.

Примечание — Если методикой предусмотрено выполнение параллельных определений для получения результата анализа, то $\overline{X}_l$ и $\overline{X}'_l$ представляют собой результаты анализа, средние арифметические значения из результатов параллельных определений.

---

[1] При этом используемые пробы должны быть однородны и стабильны во все время проведения эксперимента.

[2] В качестве добавки используют СО или АС.

Таблица В.2 — Результаты анализа проб и проб с добавкой при использовании метода добавок

Номер результата анализа l	Результат анализа рабочей пробы $\overline{X}_l$	Результат анализа пробы с добавкой $\overline{X}'_l$	Экспериментально найденное значение добавки $\overline{X}'_{дl} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l$
1	$\overline{X}_1$	$\overline{X}'_1$	$\overline{X}'_{д1} = \overline{X}'_1 - \overline{X}_1$
.	.	.	.
.	.	.	.
l	$\overline{X}_l$	$\overline{X}'_l$	$\overline{X}'_{дl} = \overline{X}'_l - \overline{X}_l$
.	.	.	.
.	.	.	.
L	$\overline{X}_L$	$\overline{X}'_L$	$\overline{X}'_{дL} = \overline{X}'_L - \overline{X}_L$

В.4.3.3 Рассчитывают следующие величины:

$\overline{\overline{X}} = \dfrac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}_l}{L}$ — среднее арифметическое значение результатов анализа рабочей пробы;

$\overline{\overline{X}}' = \dfrac{\sum_{l=1}^{L} \overline{X}'_l}{L}$ — среднее арифметическое значение результатов анализа пробы с добавкой;

$\overline{\overline{X}}_д = \dfrac{\sum_{l=1}^{L} \left(\overline{X}'_l - \overline{X}_l\right)}{L}$ — среднее арифметическое значение экспериментально найденного значения добавки;

$S_1 = \sqrt{\dfrac{\sum_{l=1}^{L} \left(\overline{X}_l - \overline{\overline{X}}\right)^2}{L-1}}$, $S_2 = \sqrt{\dfrac{\sum_{l=1}^{L} \left(\overline{X}'_l - \overline{\overline{X}}'\right)^2}{L-1}}$ — СКО, характеризующие случайный разброс результатов анализа рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно;

$\Theta_л = \overline{\overline{X}}_д - C_д$ — оценку математического ожидания систематической погрешности лаборатории, где $C_д$ — аттестованное значение добавки к пробе;

$t = \dfrac{|\Theta_л|}{\sqrt{\dfrac{S_1^2}{L} + \dfrac{S_2^2}{L} + \dfrac{\Delta_O^2}{3}}}$ — рассчитанное значение t-критерия Стьюдента,

где Δ_O — погрешность аттестованного значения добавки к пробе.

В.4.3.4 Расчетное значение t сравнивают с $t_{табл}(f)$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ [значения $t_{табл}(f)$ приведены в таблице Г.2 (приложение Г)].

В.4.3.5 Если $t \le t_{табл}(f)$, то $\Theta_л$ принимают равным нулю и систематическую погрешность лаборатории рассчитывают по формуле

$$\Delta_{c_л,\,в} = \left|\Delta_{c_л,\,н}\right| = \Delta_{c_л} = 2\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_O^2}{3}} = 2\sigma_{c_л}.$$

В.4.3.6 Если $t > t_{табл}(f)$, то $\Theta_л$ значимо на фоне случайного разброса и подлежит учету.

В этом случае может быть принято решение (с учетом примечаний к В.3.2.6) о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, поправки на значение $\Theta_л$, т. е. значение $\Theta_л$, соответ-

ствующее содержанию C – $\Theta_л(C)$, вычитают из любого результата анализа, полученного согласно методике. Для исправленного результата:

$$\Delta_{c_л,\,в} = \left|\Delta_{c_л,\,н}\right| = \Delta_{c_л} = 2\sigma_{c_л}.$$

В.4.4 Оценка показателя точности результатов анализа

В.4.4.1 Верхнюю ($\Delta_{л,\,в}$) и нижнюю ($\Delta_{л,\,н}$) границы, в пределах которых погрешность результата анализа находится с принятой вероятностью P = 0,95, рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,\,в} = \left|\Delta_{л,\,н}\right| = \Delta_л = 2\sqrt{\sigma^2_{R_л} + \sigma^2_{c_л}} = \sigma(\Delta_л).$$

Примечание — В случае, если учет $\Theta_л(C)$ при оценке систематической погрешности лаборатории $\left(\Delta_{c_л,\,в(н)} = \Theta_л \pm 2\sigma_{c_л}\right)$ не приводит к превышению характеристики погрешности результатов анализа над показателем точности методики анализа, поправку в результат анализа на значение $\Theta_л(C)$ можно не вносить.

В этом случае показатель точности результата анализа рассчитывают по формуле

$$\Delta_{л,\,в(н)} = \Theta_л \pm 2\sigma(\Delta_л).$$

В противном случае осуществляют комплекс действий, аналогичный описанным в примечании 3 к В.3.2.6.

В.4.4.2 Сравнивают $\Delta_{л,\,в\,(н)}$ с $\Delta_{в\,(н)}$ аналогично В.3.2.7.

В.4.4.3 При необходимости по найденным для каждого из поддиапазонов измерений значениям $\Delta_л$ устанавливают функциональную зависимость $\Delta_л$ от содержания определяемого компонента для всего диапазона анализа с учетом В.3.2.8.

Приложение Г
(справочное)

Статистические таблицы

Т а б л и ц а Г.1 — Критерий Кохрена. Критические значения для доверительной вероятности P = 0,95

f	$\nu = n - 1$				
	1	2	3	4	5
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,590
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,360
9	0,638	0,478	0,403	0,358	0,329
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303
11	0,570	0,417	0,348	0,308	0,281
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262
13	0,515	0,371	0,307	0,271	0,243
14	0,492	0,352	0,291	0,255	0,232
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,220
16	0,452	0,319	0,262	0,230	0,208
17	0,434	0,305	0,250	0,219	0,198
18	0,418	0,293	0,240	0,209	0,189
19	0,403	0,281	0,230	0,200	0,181
20	0,389	0,270	0,220	0,192	0,174
21	0,377	0,261	0,212	0,185	0,167
22	0,365	0,252	0,204	0,178	0,160
23	0,354	0,243	0,197	0,172	0,155
24	0,343	0,235	0,191	0,166	0,149
25	0,334	0,228	0,185	0,160	0,144
26	0,325	0,221	0,179	0,155	0,140
27	0,316	0,215	0,173	0,150	0,135
28	0,308	0,209	0,168	0,146	0,131
29	0,300	0,203	0,164	0,142	0,127
30	0,293	0,198	0,159	0,138	0,124
31	0,286	0,193	0,155	0,134	0,120
32	0,280	0,188	0,151	0,131	0,117
33	0,273	0,184	0,147	0,127	0,114
34	0,267	0,179	0,144	0,124	0,111
35	0,262	0,175	0,140	0,121	0,108
36	0,256	0,172	0,137	0,118	0,106
37	0,251	0,168	0,134	0,116	0,103
38	0,246	0,164	0,131	0,113	0,101
39	0,242	0,161	0,129	0,111	0,099
40	0,237	0,158	0,126	0,108	0,097

Т а б л и ц а Г.2 — 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		

Т а б л и ц а Г.3 — Критерий Граббса. Критические значения для доверительной вероятности P = 0,95

f	$GR_{табл}$	f	$GR_{табл}$	f	$GR_{табл}$	f	$GR_{табл}$
3	1,155	13	2,462	23	2,781	33	2,952
4	1,481	14	2,507	24	2,802	34	2,965
5	1,715	15	2,549	25	2,822	35	2,979
6	1,887	16	2,585	26	2,841	36	2,991
7	2,020	17	2,620	27	2,859	37	3,003
8	2,126	18	2,651	28	2,876	38	3,014
9	2,215	19	2,681	29	2,893	39	3,025
10	2,290	20	2,709	30	2,908	40	3,036
11	2,355	21	2,733	31	2,924		
12	2,412	22	2,758	32	2,938		

Приложение Д
(рекомендуемое)

Расчет результатов контрольных процедур и нормативов контроля при оперативном контроле процедуры анализа (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала)

Таблица Д.1

Наименование рассчитываемой величины	Формулы расчета результатов контрольных процедур и нормативов контроля[1)]	Примечание
Контроль погрешности с применением ОК		
Результат контрольной процедуры	$К_к = \overline{X} - C$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; C — аттестованное значение ОК; $[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,в}] = [\Theta_л - 2\sigma(\Delta_л), \Theta_л + 2\sigma(\Delta_л)]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее аттестованному значению ОК
Норматив контроля	$К_в = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$ $К_н = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\Theta_{л_к} = \Theta_л$, $\sigma_к = \sigma(\Delta_л)$	
Контроль погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы		
Результат контрольной процедуры	$К_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; $\overline{X}''$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η — коэффициент разбавления; $C_д$ — значение добавки; $[\Delta_{л,н,\overline{X}''}, \Delta_{л,в,\overline{X}''}] = [\Theta_{л,\overline{X}''} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}''}), \Theta_{л,\overline{X}''} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}''})]$, $[\Delta_{л,н,\overline{X}'}, \Delta_{л,в,\overline{X}'}] = [\Theta_{л,\overline{X}'} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'}), \Theta_{л,\overline{X}'} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'})]$, $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}), \Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно
Норматив контроля	$К_в = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$ $К_н = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\Theta_{л_к} = \Theta_{л,\overline{X}''} + (\eta - 1)\Theta_{л,\overline{X}'} - \Theta_{л,\overline{X}}$ $\sigma_к = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}''}) + (\eta - 1)^2\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}'}) + \sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}})}$	
Контроль погрешности с применением метода добавок		
Результат контрольной процедуры	$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения пробы без добавки; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения пробы с добавкой; $C_д$ — значение добавки;

Окончание таблицы Д.1

Наименование рассчитываемой величины	Формулы расчета результатов контрольных процедур и нормативов контроля[1)]	Примечание
Норматив контроля	$К_в = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$ $К_н = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\Theta_{л_к} = \Theta_{л,\overline{X}'} - \Theta_{л,\overline{X}}$, $\sigma_к = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}'}) + \sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}})}$	$[\Delta_{л,н,\overline{X}'}, \Delta_{л,в,\overline{X}'}] =$ $= [\Theta_{л,\overline{X}'} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'}), \Theta_{л,\overline{X}'} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'})]$, $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}), \Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой, рабочей пробе соответственно
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы		
Результат контрольной процедуры	$К_к = \eta\overline{X}' - \overline{X}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; η — коэффициент разбавления; $[\Delta_{л,н,\overline{X}'}, \Delta_{л,в,\overline{X}'}] =$ $= [\Theta_{л,\overline{X}'} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'}), \Theta_{л,\overline{X}'} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'})]$, $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}), \Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно
Норматив контроля	$К_в = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$ $К_н = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\Theta_{л_к} = \eta\Theta_{л,\overline{X}'} - \Theta_{л,\overline{X}}$, $\sigma_к = \sqrt{\eta^2\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}'}) + \sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}})}$	
Контроль погрешности с применением другой (контрольной) методики анализа		
Результат контрольной процедуры	$К_к = \overline{X} - \overline{X}_к$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике анализа; $\overline{X}_к$ — результат контрольного измерения пробы по контрольной методике анализа; $\pm\Delta_{л,\overline{X}_к}$ — значение характеристики погрешности результатов анализа при реализации контрольной методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе; $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}), \Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа при реализации контролируемой методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе
Норматив контроля	$К_в = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$ $К_н = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\Theta_{л_к} = \Theta_л$, $\sigma_к = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}}) + \frac{\Delta^2_{л,\overline{X}_к}}{4}}$	

[1)] При расчете нормативов контроля используют значения математического ожидания (оценки) систематической погрешности лаборатории $\Theta_{л_к}$ и СКО погрешности результатов анализа $\sigma_к$, соответствующие реализуемой контрольной процедуре.

Примечание — Если показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала $[\Delta_{л,н}; \Delta_{л,в}]$, то $\Theta_л = \frac{\Delta_{л,н} + \Delta_{л,в}}{2}$, $\sigma(\Delta_л) = \frac{\Delta_{л,в} - \Delta_{л,н}}{2}$, $\Delta_{л,н} = \Theta_л - 2\sigma(\Delta_л)$, $\Delta_{л,в} = \Theta_л + 2\sigma(\Delta_л)$.

Приложение Е
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа

Таблица Е.1 — Форма регистрации результатов контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений

Дата	Исполнитель	Шифр пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результаты контрольных определений			$r_к = X_{max} - X_{min}$	Предел повторяемости r_n	Заключение по результатам контроля повторяемости	Результат контрольного измерения $\overline{X}$	Примечание
					X_1	...	X_n					

Таблица Е.2 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с применением ОК)

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Аттестованное значение ОК C	Результат контрольного измерения $\overline{X}$	$К_к = \overline{X} - C$	Норматив контроля К	Заключение

Таблица Е.3 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода разбавления в сочетании с методом добавок)

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат контрольного измерения рабочей пробы $\overline{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат контрольного измерения разбавленной пробы $\overline{X}'$	Значение добавки $C_д$	Результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой $\overline{X}''$	$К_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д$	Норматив контроля К	Заключение

Таблица Е.4 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода добавок)

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат контрольного измерения рабочей пробы $\overline{X}$	Значение добавки $C_д$	Результат контрольного измерения пробы с добавкой $\overline{X}'$	$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д$	Норматив контроля К	Заключение

Таблица Е.5 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием метода разбавления)

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Результат контрольного измерения рабочей пробы $\overline{X}$	Коэффициент разбавления η	Результат контрольного измерения разбавленной пробы $\overline{X}'$	$K_к = \eta\overline{X}' - \overline{X}$	Норматив контроля К	Заключение

Таблица Е.6 — Форма регистрации результатов оперативного контроля процедуры анализа (с использованием контрольной методики)

Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	НД на методику анализа	Определяемый компонент	Результаты контрольных измерений		$K_к = \overline{X} - \overline{X}_к$	Норматив контроля К	Заключение
				$\overline{X}$	$\overline{X}_к$			
		1 Контрольная методика						
		2 Контролируемая методика						

Приложение Ж
(справочное)

Значения неопределенности оценки характеристик контролируемых показателей качества результатов анализа

Таблица Ж.1 — Значения неопределенности оценок СКО повторяемости

Число результатов контрольных процедур, не менее	n[1)]			
	2	3	4	5
5	—	0,44	0,36	0,31
10	0,44	0,31	0,25	0,22
15	0,36	0,25	0,21	0,18
20	0,31	0,22	0,18	0,15
25	0,28	0,20	0,16	0,14
30	0,25	0,18	0,15	0,13
35	0,23	0,17	0,14	0,12
40	0,22	0,15	0,13	0,11

[1)] n — число контрольных определений.

Т а б л и ц а Ж.2 — Значения неопределенности оценок СКО внутрилабораторной прецизионности

Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	$n = 1$	γ[1]	1				1,2				1,4				1,6	
		n[2]	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3
5	—		0,46	0,37	0,32	0,28	0,50	0,42	0,38	0,35	—	0,48	0,45	0,43	—	—
10	0,46		0,32	0,26	0,22	0,20	0,34	0,29	0,26	0,24	0,36	0,32	0,30	0,29	0,38	0,35
15	0,37		0,26	0,21	0,18	0,16	0,27	0,23	0,21	0,19	0,29	0,26	0,24	0,23	0,31	0,28
20	0,32		0,22	0,18	0,16	0,14	0,23	0,20	0,18	0,17	0,25	0,22	0,21	0,20	0,26	0,24
25	0,28		0,20	0,16	0,14	0,12	0,21	0,18	0,16	0,15	0,22	0,20	0,19	0,18	0,23	0,22
30	0,26		0,18	0,15	0,13	0,11	0,19	0,16	0,14	0,13	0,20	0,18	0,17	0,16	0,21	0,20
35	0,24		0,17	0,14	0,12	0,11	0,18	0,15	0,13	0,12	0,19	0,17	0,16	0,15	0,20	0,18
40	0,22		0,16	0,13	0,11	0,10	0,16	0,14	0,13	0,12	0,17	0,16	0,15	0,14	0,18	0,17

Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	γ[1]	1,6		1,8				2,0				2,2[3]			
	n[2]	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5
5		0,50	0,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10		0,33	0,32	0,40	0,37	0,36	0,35	0,41	0,39	0,38	0,37	0,42	0,40	0,39	0,39
15		0,27	0,26	0,32	0,30	0,29	0,28	0,33	0,31	0,30	0,30	0,33	0,32	0,31	0,31
20		0,23	0,22	0,27	0,26	0,25	0,24	0,28	0,27	0,26	0,26	0,29	0,28	0,27	0,27
25		0,21	0,20	0,24	0,23	0,22	0,22	0,25	0,24	0,23	0,23	0,26	0,25	0,24	0,24
30		0,19	0,18	0,22	0,21	0,20	0,20	0,23	0,22	0,21	0,21	0,23	0,22	0,22	0,22
35		0,17	0,17	0,20	0,19	0,19	0,18	0,21	0,20	0,19	0,19	0,21	0,21	0,20	0,20
40		0,16	0,16	0,19	0,18	0,17	0,17	0,20	0,19	0,18	0,18	0,20	0,19	0,19	0,19

[1] $\gamma = \sqrt{(\gamma^*)^2 + \frac{n-1}{n}}$,

где $\gamma^* = \frac{\sigma_{R_л}}{\sigma_r}$;

σ_r — СКО повторяемости методики анализа;

$\sigma_{R_л}$ — СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа ($\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1,2}$ — при отсутствии информации о значении $\sigma_{R_л}$).

[2] n — число контрольных определений.

[3] При значениях $\gamma > 2,2$ — см. [1], при этом L (число лабораторий в соответствии с [1]) принимают равным числу результатов контрольных процедур (результатов анализа).

Т а б л и ц а Ж.3 — Значения неопределенности оценок систематической погрешности лаборатории

Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	$n = 1$	γ[1]	1				1,2				1,4				1,6	
		n[2]	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3
5	—		—	—	0,44	0,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—		0,44	0,36	0,31	0,28	0,50	0,45	0,43	0,41	—	0,50	0,49	0,48	—	—
15	—		0,36	0,29	0,25	0,23	0,41	0,37	0,35	0,34	0,44	0,41	0,40	0,39	0,45	0,44
20	0,44		0,31	0,25	0,22	0,20	0,35	0,32	0,30	0,29	0,38	0,36	0,34	0,34	0,39	0,38
25	0,39		0,28	0,23	0,20	0,18	0,32	0,29	0,27	0,26	0,34	0,32	0,31	0,30	0,35	0,34
30	0,36		0,25	0,21	0,18	0,16	0,29	0,26	0,25	0,24	0,31	0,29	0,28	0,28	0,32	0,31
35	0,33		0,23	0,19	0,17	0,15	0,27	0,24	0,23	0,22	0,29	0,27	0,25	0,25	0,30	0,28
40	0,31		0,22	0,18	0,15	0,14	0,25	0,23	0,21	0,21	0,27	0,25	0,24	0,24	0,28	0,27

Число результатов контрольных процедур (результатов анализа), не менее	γ[1]	1,6		1,8				2,0				2,2[3]			
	n[2]	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5
5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15		0,43	0,42	0,47	0,45	0,44	0,44	0,47	0,46	0,46	0,45	0,48	0,47	0,47	0,46
20		0,37	0,36	0,40	0,39	0,38	0,38	0,41	0,40	0,40	0,39	0,42	0,41	0,40	0,40
25		0,33	0,33	0,36	0,35	0,34	0,34	0,37	0,36	0,35	0,35	0,37	0,36	0,36	0,36
30		0,30	0,30	0,33	0,32	0,31	0,31	0,33	0,33	0,32	0,32	0,34	0,33	0,33	0,33
35		0,28	0,27	0,30	0,30	0,29	0,29	0,31	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,30	0,30
40		0,26	0,26	0,28	0,28	0,27	0,27	0,29	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,28	0,28

[1] $\gamma = \sqrt{(\gamma^*)^2 + \frac{n-1}{n}}$,

где $\gamma^* = \frac{\sigma_{R_л}}{\sigma_r}$;

σ_r — СКО повторяемости методики анализа;

$\sigma_{R_л}$ — СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа ($\sigma_{R_л} = \frac{\sigma_R}{1,2}$ — при отсутствии информации о значении $\sigma_{R_л}$).

[2] n — число контрольных определений.

[3] При значениях $\gamma > 2,2$ — см. [1], при этом L (число лабораторий в соответствии с [1]) принимают равным числу результатов контрольных процедур (результатов анализа).

П р и м е ч а н и е — Значения неопределенности оценки характеристик контролируемых показателей качества результатов анализа, указанные в таблицах Ж.1—Ж.3, установлены с учетом таблиц 1 и 2 [1].

Приложение И
(рекомендуемое)

Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля — пределов действия и предупреждения, средней линии — при построении контрольных карт Шухарта (в случае, когда показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала)

Таблица И.1

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Примечание
Контроль погрешности с применением ОК			
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - C$	$K_{к,о} = \frac{K_к - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = \frac{K_к - \Theta_{л_к}}{2\sigma_к}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; C — аттестованное значение ОК; $\Theta_{л_к}$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре; $[\Delta_{л,н}, \Delta_{л,в}] = [\Theta_л - 2\sigma(\Delta_л), \Theta_л + 2\sigma(\Delta_л)]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее аттестованному значению ОК; $\sigma_к$ — значение СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре
Средняя линия	$K_{ср} = \Theta_{л_к}$, где $\Theta_{л_к} = \Theta_л$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$; $K_{пр,н} = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\sigma_к = \sigma(\Delta_л)$	$K_{пр,в,о} = \frac{K_{пр,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1$; $K_{пр,н,о} = -K_{пр,в,о} = -1$	
Пределы действия	$K_{д,в} = \Theta_{л_к} + 3\sigma_к$; $K_{д,н} = \Theta_{л_к} - 3\sigma_к$	$K_{д,в,о} = \frac{K_{д,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1{,}5$; $K_{д,н,о} = -K_{д,в,о} = -1{,}5$	
Контроль погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы			
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X}'' + (\eta - 1)\overline{X}' - \overline{X} - C_д$	$K_{к,о} = \frac{K_к - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = \frac{K_к - \Theta_{л_к}}{2\sigma_к}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; $\overline{X}''$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η — коэффициент разбавления; $C_д$ — значение добавки; $\Theta_{л_к}$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре;
Средняя линия	$K_{ср} = \Theta_{л_к}$, где $\Theta_{л_к} = \Theta_{л,\overline{X}''} + (\eta - 1)\Theta_{л,\overline{X}'} - \Theta_{л,\overline{X}}$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = \Theta_{л_к} + 2\sigma_к$; $K_{пр,н} = \Theta_{л_к} - 2\sigma_к$, где $\sigma_к = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}''}) + (\eta - 1)^2\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}'}) + \sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}})}$	$K_{пр,в,о} = \frac{K_{пр,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1$; $K_{пр,н,о} = -K_{пр,в,о} = -1$	

Продолжение таблицы И.1

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Примечание
Пределы действия	$К_{д,в} = \Theta_{лк} + 3\sigma_к$ $К_{д,н} = \Theta_{лк} - 3\sigma_к$	$К_{д,в,о} = \frac{К_{д,в} - К_{ср}}{К_{пр,в} - К_{ср}} = 1{,}5$ $К_{д,н,о} = -К_{д,в,о} = -1{,}5$	$[\Delta_{л,н,\overline{X''}}, \Delta_{л,в,\overline{X''}}] = [\Theta_{л,\overline{X''}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X''}}),$ $\Theta_{л,\overline{X''}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X''}})],$ $[\Delta_{л,н,\overline{X'}}, \Delta_{л,в,\overline{X'}}] = [\Theta_{л,\overline{X'}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X'}}),$ $\Theta_{л,\overline{X'}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X'}})],$ $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}),$ $\Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой, разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно; $\sigma_к$ — значение СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре
Контроль погрешности с применением метода добавок			
Результат контрольной процедуры	$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д$	$К_{к,о} = \frac{К_к - К_{ср}}{К_{пр,в} - К_{ср}} = \frac{К_к - \Theta_{лк}}{2\sigma_к}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X'}$ — результат контрольного измерения пробы с добавкой; $C_д$ — значение добавки; $\Theta_{лк}$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре; $[\Delta_{л,н,\overline{X'}}, \Delta_{л,в,\overline{X'}}] = [\Theta_{л,\overline{X'}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X'}}),$ $\Theta_{л,\overline{X'}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X'}})],$ $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}),$ $\Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой, рабочей пробе соответственно; $\sigma_к$ — значение СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре
Средняя линия	$К_{ср} = \Theta_{лк}$, где $\Theta_{лк} = \Theta_{л,\overline{X'}} - \Theta_{л,\overline{X}}$	$К_{ср,о} = \frac{К_{ср} - К_{ср}}{К_{пр,в} - К_{ср}} = 0$	
Пределы предупреждения	$К_{пр,в} = \Theta_{лк} + 2\sigma_к$ $К_{пр,н} = \Theta_{лк} - 2\sigma_к$, где $\sigma_к = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X'}}) + \sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}})}$	$К_{пр,в,о} = \frac{К_{пр,в} - К_{ср}}{К_{пр,в} - К_{ср}} = 1$ $К_{пр,н,о} = -К_{пр,в,о} = -1$	
Пределы действия	$К_{д,в} = \Theta_{лк} + 3\sigma_к$ $К_{д,н} = \Theta_{лк} - 3\sigma_к$	$К_{д,в,о} = \frac{К_{д,в} - К_{ср}}{К_{пр,в} - К_{ср}} = 1{,}5$ $К_{д,н,о} = -К_{д,в,о} = -1{,}5$	

Продолжение таблицы И.1

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Примечание
Контроль погрешности с применением метода разбавления пробы			
Результат контрольной процедуры	$K_к = \eta\overline{X}' - \overline{X}$	$K_{к,о} = \frac{K_к - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = \frac{K_к - \Theta_{лк}}{2\sigma_к}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения рабочей пробы; $\overline{X}'$ — результат контрольного измерения разбавленной пробы; η — коэффициент разбавления; $\Theta_{лк}$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре; $[\Delta_{л,н,\overline{X}'}, \Delta_{л,в,\overline{X}'}] = [\Theta_{л,\overline{X}'} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'}), \Theta_{л,\overline{X}'} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}'})]$, $[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}), \Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в разбавленной пробе, рабочей пробе соответственно; $\sigma_к$ — значение СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре
Средняя линия	$K_{ср} = \Theta_{лк}$, где $\Theta_{лк} = \eta\Theta_{л,\overline{X}'} - \Theta_{л,\overline{X}}$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = \Theta_{лк} + 2\sigma_к$ $K_{пр,н} = \Theta_{лк} - 2\sigma_к$, где $\sigma_к = \sqrt{\eta^2\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}'}) + \sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}})}$	$K_{пр,в,о} = \frac{K_{пр,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,в,о} = -1$	
Пределы действия	$K_{д,в} = \Theta_{лк} + 3\sigma_к$ $K_{д,н} = \Theta_{лк} - 3\sigma_к$	$K_{д,в,о} = \frac{K_{д,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,в,о} = -1{,}5$	
Контроль погрешности с применением контрольной методики анализа			
Результат контрольной процедуры	$K_к = \overline{X} - \overline{X}_к$	$K_{к,о} = \frac{K_к - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = \frac{K_к - \Theta_{лк}}{2\sigma_к}$	$\overline{X}$ — результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике анализа; $\overline{X}_к$ —результат контрольного измерения пробы по контрольной методике анализа; $\Theta_{лк}$ — математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории, соответствующее реализуемой контрольной процедуре; $\pm\Delta_{л,\overline{X}_к}$ — значение характеристики погрешности результатов анализа при реализации контрольной методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе;
Средняя линия	$K_{ср} = \Theta_{лк}$, где $\Theta_{лк} = \Theta_л$	$K_{ср,о} = \frac{K_{ср} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{пр,в} = \Theta_{лк} + 2\sigma_к$ $K_{пр,н} = \Theta_{лк} - 2\sigma_к$, где $\sigma_к = \sqrt{\sigma^2(\Delta_{л,\overline{X}}) + \frac{\Delta^2_{л,\overline{X}_к}}{4}}$	$K_{пр,в,о} = \frac{K_{пр,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1$ $K_{пр,н,о} = -K_{пр,в,о} = -1$	

Окончание таблицы И.1

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах[1)]	Примечание
Пределы действия	$K_{д,в} = \Theta_{л_к} + 3\sigma_к$ $K_{д,н} = \Theta_{л_к} - 3\sigma_к$	$K_{д,в,о} = \frac{K_{д,в} - K_{ср}}{K_{пр,в} - K_{ср}} = 1{,}5$ $K_{д,н,о} = -K_{д,в,о} = -1{,}5$	$[\Delta_{л,н,\overline{X}}, \Delta_{л,в,\overline{X}}] = [\Theta_{л,\overline{X}} - 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}}),$ $\Theta_{л,\overline{X}} + 2\sigma(\Delta_{л,\overline{X}})]$ — значение характеристики погрешности (в виде границ интервала для P = 0,95) результатов анализа при реализации контролируемой методики анализа в лаборатории, соответствующее содержанию компонента в пробе; $\sigma_к$ — значение СКО погрешности результатов анализа, соответствующее реализуемой контрольной процедуре

[1)] При расчете нормативов контроля используют значения математического ожидания (оценки) систематической погрешности лаборатории $\Theta_{л_к}$ и СКО погрешности результатов анализа $\sigma_к$, соответствующие реализуемой контрольной процедуре.

Примечания

1 При построении контрольной карты в единицах измеряемых содержаний целесообразно проводить масштабирование контрольной карты по вертикальной оси в долях СКО погрешности результатов анализа, соответствующего реализуемой контрольной процедуре.

2 Если показатель точности результатов анализа задан в виде несимметричного относительно нуля интервала $[\Delta_{л,н}; \Delta_{л,в}]$, то $\Theta_л = \frac{\Delta_{л,н} + \Delta_{л,в}}{2}$, $\sigma(\Delta_л) = \frac{\Delta_{л,в} - \Delta_{л,н}}{4}$, $\Delta_{л,н} = \Theta_л - 2\sigma(\Delta_л)$, $\Delta_{л,в} = \Theta_л + 2\sigma(\Delta_л)$.

Приложение К
(справочное)

Примеры построения контрольных карт Шухарта

Т а б л и ц а К.1 — Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля погрешности, для контроля внутрилабораторной прецизионности и повторяемости результатов измерений с использованием образцов для контроля (расчет величин в единицах измеряемых содержаний) и результаты интерпретации данных контрольных карт

Объект	Вода питьевая		
Определяемый показатель	Массовая концентрация железа		
Метод испытаний	ГОСТ		
Единица измерения	мг/дм^3		
Период заполнения контрольной карты (временной диапазон)	10.01.04—10.04.04		
Аттестованное значение образца для контроля	0,1		
Контрольная карта	Для контроля повторяемости	Для контроля погрешности	Для контроля внутрилабораторной прецизионности
Пределы предупреждения	$r_{пр}$ = 0,022	$K_{пр,\ в\ (н)}$ = ±0,017	$R_{пр}$ = 0,025
Пределы действия	$r_{д}$ = 0,028	$K_{д,\ в\ (н)}$ = ±0,025	$R_{д}$ = 0,032
Средняя линия	$r_{ср}$ = 0,009	$K_{ср}$ = 0	$R_{ср}$ = 0,010

Номер контрольного измерения l	Результат контрольного определения		Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры			Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения			Результаты интерпретации данных контрольных карт, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб
	1-го X_{1l}	2-го X_{2l}		для контроля повторяемости $r_{кl} = \lvert X_{1l} - X_{2l} \rvert$	для контроля погрешности $K_{кl} = \overline{X}_l - C$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{кl} = \lvert \overline{X}_l - \overline{X}_{l-1} \rvert$	при контроле повторяемости	при контроле погрешности	при контроле внутрилабораторной прецизионности	
1	0,097	0,101	0,099	0,004	–0,001	—				
2	0,108	0,104	0,106	0,004	0,006	0,007				
3	0,099	0,107	0,103	0,008	0,003	0,003				
4	0,097	0,103	0,100	0,006	0	0,003				
5	0,099	0,089	0,094	0,010	–0,006	0,006				
6	0,092	0,092	0,092	0	–0,008	0,002				
7	0,092	0,086	0,089	0,006	–0,011	0,003				

Окончание таблицы К.1

Номер контрольного измерения l	Результат контрольного определения		Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Результат контрольной процедуры			Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения			Результаты интерпретации данных контрольных карт, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб
	1-го X_{1l}	2-го X_{2l}		для контроля повторяемости $r_{кl} = \lvert X_{1l} - X_{2l} \rvert$	для контроля погрешности $К_{кl} = \overline{X}_l - C$	для контроля внутрилабораторной прецизионности $R_{кl} = \lvert \overline{X}_l - \overline{X}_{l-1} \rvert$	при контроле повторяемости	при контроле погрешности	при контроле внутрилабораторной прецизионности	
8	0,086	0,090	0,088	0,004	–0,012	0,001				На карте по контролю погрешности 6 убывающих точек подряд
9	0,102	0,108	0,105	0,006	0,005	0,017				
10	0,080	0,100	0,090	0,020	–0,01	0,015				
11	0,094	0,096	0,095	0,002	–0,005	0,005				
12	0,101	0,101	0,101	0	0,001	0,006				
13	0,094	0,098	0,096	0,004	–0,004	0,005				
14	0,105	0,093	0,099	0,012	–0,001	0,003				
15	0,140	0,130	0,135	0,010	0,035	0,036		Сверх предела действия	Сверх предела действия	Одна точка за пределом действия на картах по контролю погрешности и внутрилабораторной прецизионности
16	0,115	0,117	0,116	0,002	0,016	–[1]				
17	0,105	0,103	0,104	0,002	0,004	0,012				
18	0,097	0,097	0,097	0	–0,003	0,007				
19	0,108	0,110	0,109	0,002	0,009	0,012				
20	0,104	0,100	0,102	0,004	0,002	0,007				
21	0,095	0,099	0,097	0,004	–0,003	0,005				
22	0,100	0,098	0,099	0,002	–0,001	0,002				
23	0,100	0,102	0,101	0,002	0,001	0,002				
24	0,097	0,103	0,100	0,006	0,000	0,001				
25	0,101	0,103	0,102	0,002	0,002	0,002				
26	0,105	0,101	0,103	0,004	0,003	0,001				
27	0,100	0,102	0,101	0,002	0,001	0,002				
28	0,098	0,100	0,099	0,002	–0,001	0,002				
29	0,099	0,103	0,101	0,004	0,001	0,002				
30	0,097	0,099	0,098	0,002	–0,002	0,003				

[1] Результат контрольной процедуры не рассчитывают в связи с тем, что 15-й результат контрольного измерения является дефектным и не может быть использован для формирования результата контрольной процедуры для контроля внутрилабораторной прецизионности.

Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости с использованием ОК (в единицах измеряемых содержаний). Определение содержания железа в питьевой воде

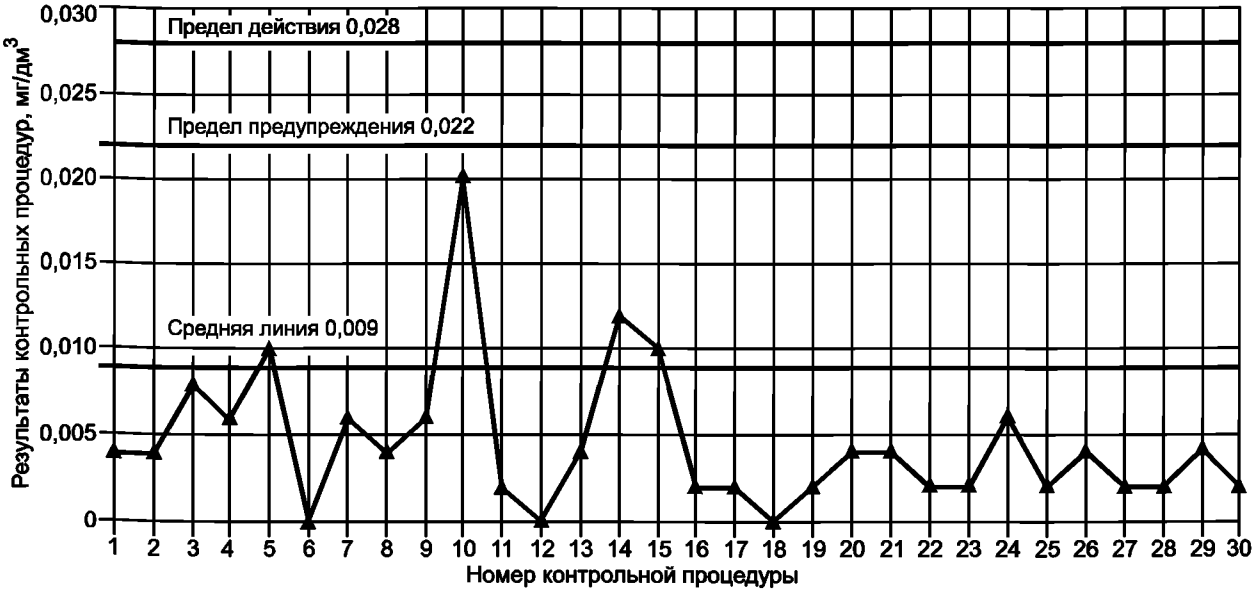

Рисунок К.1 — Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости

Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности с использованием ОК (в единицах измеряемых содержаний). Определение содержания железа в питьевой воде

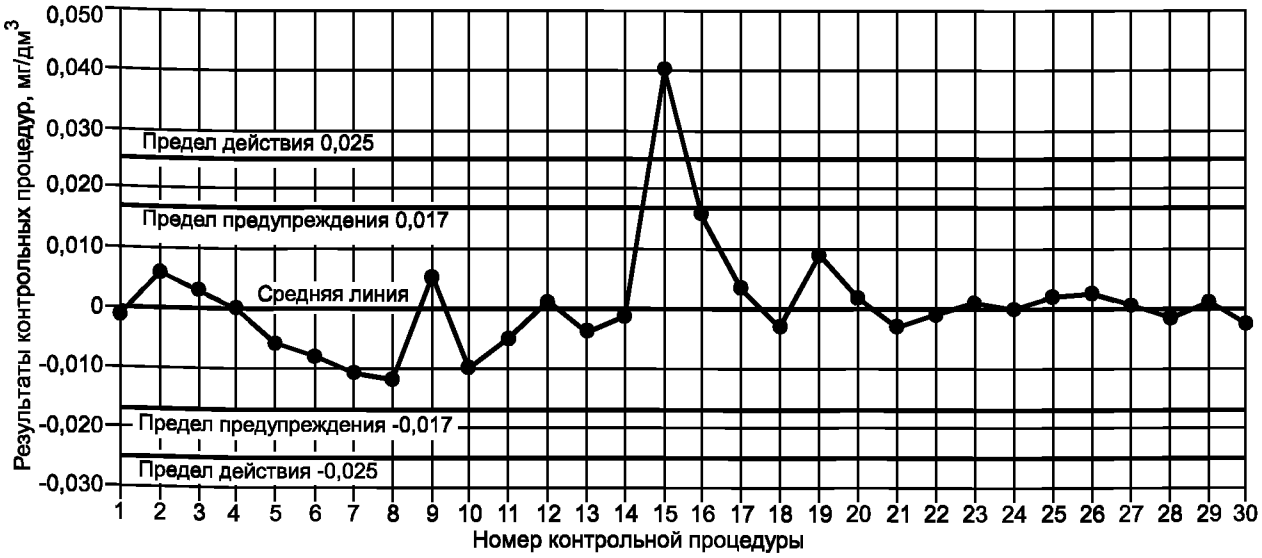

Рисунок К.2 — Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности

Контрольная карта Шухарта текущих размахов для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием ОК (в единицах измеряемых содержаний). Определение содержания железа в питьевой воде

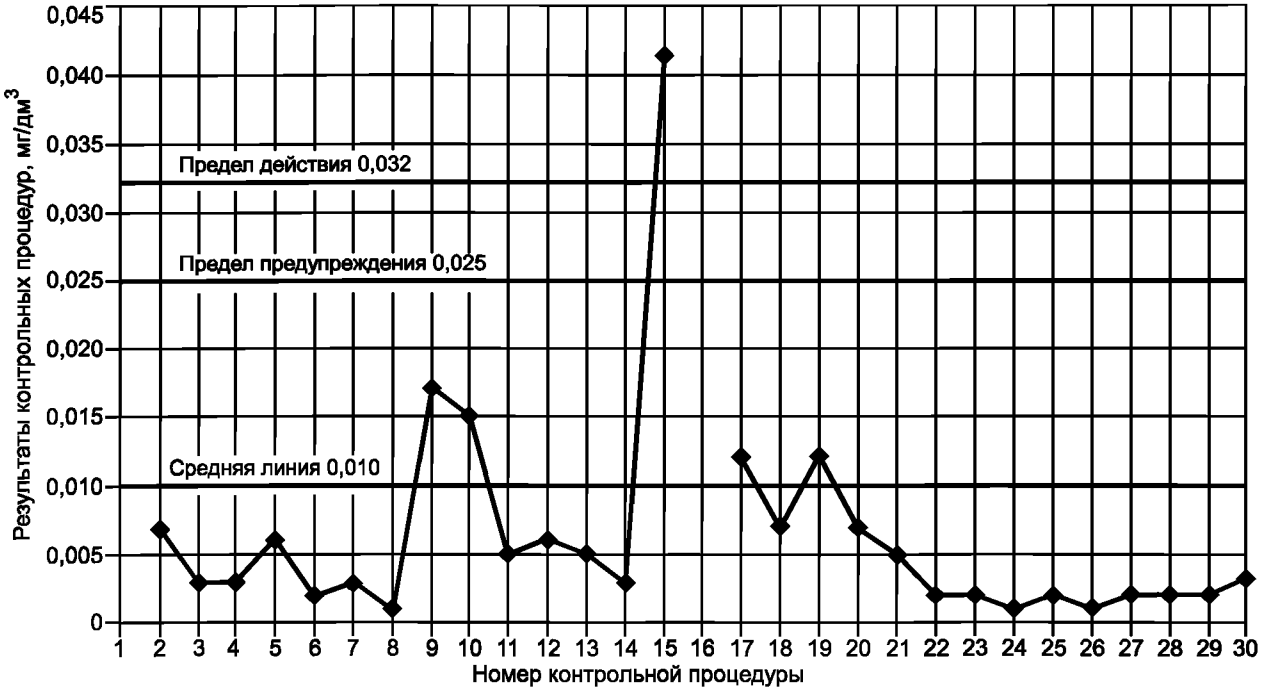

Рисунок К.3 — Контрольная карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности

Приложение Л
(рекомендуемое)

Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа

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

НД на методику анализа	Шифр ОК	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Аттестованное значение ОК C	Результат контрольного измерения $\overline{X}_l$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}$	СКО S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$	Норматив контроля правильности $K_П$	Выводы по результатам контроля

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

НД на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочей пробы				Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений пробы с внесенной добавкой определяемого компонента					Данные для контроля правильности		Выводы по результатам контроля
				Результаты контрольных измерений $\overline{X}_l$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}$	СКО S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$	Значение добавки $C_д$	Результаты контрольных измерений $\overline{X}'_l$	Среднее значение $\overline{\overline{X}}'$	СКО $S_x^д$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $K^д_{ВП}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$	Норматив контроля правильности $K_П$	

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

НД на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Данные для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием результатов контрольных измерений рабочих проб					Данные для контроля СКО систематической погрешности лаборатории и контроля правильности с использованием контрольных измерений рабочих проб и проб с внесенной добавкой определяемого компонента							Выводы по результатам контроля
				Результаты контрольных измерений		Результаты контрольных процедур $R_{кl}$	СКО S_x	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности $К_{ВП}$	Значение добавки $C_д$	Результаты контрольных измерений проб с добавкой $\bar{X}'_l$	Результаты контрольных процедур $К_{кl}$	Математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории $\Theta'_л$	СКО систематической погрешности лаборатории S_c	Норматив контроля СКО систематической погрешности лаборатории $К_{S_c}$	Норматив контроля правильности $К_П$	
				основного $\bar{X}_{1l}$	повторного $\bar{X}_{2l}$											

Приложение М
(рекомендуемое)

Форма регистрации результатов выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием рабочих проб

Таблица М.1

Контролируемый период	НД на методику анализа	Шифр пробы	Контролируемый объект	Определяемый компонент	Результаты контрольных измерений		Результат контрольной процедуры $R_{к_l}$	Норматив контроля — предел внутрилабораторной прецизионности $R_л$	Отметка о дефектном результате контрольной процедуры[1]	Приемочное число h	Число дефектных результатов контрольных процедур $h_к$	Выводы по результатам контроля
					первичного $\overline{X}_{1_l}$	повторного $\overline{X}_{2_l}$						

[1] Например, в виде символа «^».

Библиография

[1] ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
[2] 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
[3] ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений
[4] ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений
[5] ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
[6] Международный словарь терминов в метрологии VIM:	Русско-англо-немецко-испанский словарь основных и общих терминов в метрологии. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998
[7] Руководство Еврохим/СИТАК (EURACHEM/CITAC Guide):	Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. — 2-е изд. 2000. — Пер. с англ. — СПб. : ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002
[8] ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006	Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
[9] ГОСТ Р ИСО 2859-1—2007	Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по альтернативному признаку. Часть 1. Планы выборочного контроля последовательных партий на основе приемлемого уровня качества

УДК 658.562:664:006.354 МКС 17.020 Т80

Ключевые слова: количественный химический анализ, контроль качества результатов анализа, оперативный контроль процедуры анализа, контроль стабильности результатов анализа, показатели качества методики анализа, показатели качества результатов анализа, норматив контроля, результат контрольного определения, результат контрольного измерения, результат контрольной процедуры, контрольная карта

Государственная система обеспечения единства измерений

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

РМГ 76—2004

Редактор *Л. В. Афанасенко*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *Н. И. Гаврищук*
Компьютерная верстка *А. П. Финогеновой*

Подписано в печать 22.11.2010. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 7,95. Тираж 100 экз. Изд. № 3958/4. Зак. 932.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано в Калужской типографии стандартов.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.