

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

---



РЕКОМЕНДАЦИИ  
ПО МЕТРОЛОГИИ

**P 50.2.060—  
2008**

---

**Государственная система обеспечения единства  
измерений**

**ВНЕДРЕНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ МЕТОДИК  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
В ЛАБОРАТОРИИ**

**Подтверждение соответствия установленным  
требованиям**

Издание официальное



Москва  
Стандартинформ  
2009

## **Предисловие**

### **Сведения о рекомендациях**

**1 РАЗРАБОТАНЫ** Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

**2 ВНЕСЕНЫ** Управлением метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

**3 УТВЕРЖДЕНЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 ноября 2008 г. № 320-ст

**4 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящим рекомендациям публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а тексты изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящих рекомендаций соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет*

© Стандартинформ, 2009

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 . . . . .	2
5 Процедуры подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории методики количественного химического анализа требованиям нормативного документа . . . . .	3
Приложение А (справочное) Сравнительный анализ двух подходов к представлению показателей качества методики количественного химического анализа . . . . .	9
Приложение Б (рекомендуемое) Форма протокола установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации методики количественного химического анализа в конкретной лаборатории . . . . .	10
Библиография . . . . .	11

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

---

Государственная система обеспечения единства измерений

**ВНЕДРЕНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
В ЛАБОРАТОРИИ**

**Подтверждение соответствия установленным требованиям**

---

Дата введения — 2009—07—01

## 1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на процедуры внедрения в лаборатории методик количественного химического анализа (МКХА):

- разработанных и аттестованных в соответствии с ГОСТ Р 8.563;
- содержащих значения показателей точности, установленные на основе межлабораторного оценочного эксперимента по ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4.

Настоящие рекомендации устанавливают процедуру подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории МКХА требованиям нормативного документа (НД) на эту методику.

Настоящие рекомендации разработаны с учетом требований ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, [1]. [2].

Настоящие рекомендации не распространяются на стандартизованные МКХА, используемые за пределами целевой области их применения.

Положения настоящих рекомендаций могут быть использованы при внедрении в лаборатории стандартов на методы испытаний, в том числе разработанных в соответствии с ГОСТ Р 8.580, а также других НД, содержащих аттестованные методики измерений (МВИ), допущенные к применению в сети лабораторий федеральных органов исполнительной власти [например, НД на МВИ, утвержденные в виде федеральных природоохранных нормативных документов (ПНДФ), нормативно-методических документов в области санитарно-гигиенического контроля и надзора (МУК) и т. п.].

## 2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р 8.580—2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Определение и применение показателей прецизионности методов испытаний нефтепродуктов

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

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

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

**П р и м е ч а н и е —** При пользовании настоящими рекомендациями целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящими рекомендациями следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### **3 Термины и определения**

В настоящих рекомендациях применены термины по ГОСТ Р ИСО 5725-1, [1], [3].

### **4 Общие положения**

4.1 Важным элементом системы менеджмента испытательной (измерительной) лаборатории, применяющей стандартизованные МКХА, является (ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, пункт 5.4.2) подтверждение возможности правильно использовать эти методики в лаборатории (далее — процедура подтверждения).

4.2 Процедура подтверждения предусматривает (на стадии внедрения методики в лаборатории — стадии, предшествующей проведению рабочих измерений) демонстрацию адекватности (подтверждение соответствия) реализуемой МКХА требованиям НД на эту методику.

Процедуру подтверждения осуществляют путем:

- обеспечения и контроля необходимых условий для проведения анализа в соответствии с НД на МКХА;

- проверки соответствия операций и приемов, осуществляемых при реализации МКХА в лаборатории, требованиям НД;

- проверки возможности получения в лаборатории результатов анализа с точностью, отвечающей требованиям МКХА (экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории).

4.3 Показатели качества методик анализа, установленные<sup>1)</sup> на основе межлабораторного оценочного эксперимента по ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-2, ГОСТ Р ИСО 5725-4, в зависимости от принятых подходов к описанию точности измерений [3] могут быть представлены в НД на МКХА в виде приписанной характеристики погрешности, характеристик составляющих погрешности или расширенной неопределенности, составляющих расширенной неопределенности (см. приложение А). При этом для методики анализа соответствующие числовые значения приписанных характеристик погрешности измерений и расширенной неопределенности измерений совпадают (Е.5.3 и Е.5.4 приложения Е [4], [5]).

**П р и м е ч а н и е —** Рекомендуемые схемы перехода от одних характеристик к другим приведены в 5.4 [3].

4.4 Процедуру подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории МКХА требованиям НД осуществляют под руководством менеджера по качеству (либо другого должностного лица, исполняющего его обязанности) либо лица, им уполномоченного, с привлечением специалистов лаборатории, проводящих анализ рабочих проб.

4.5 Процедура подтверждения, порядок регистрации полученных результатов, требования к заключению о соответствии реализованной МКХА требованиям НД должны быть установлены в Руководстве по качеству лаборатории.

4.6 Положительные результаты подтверждения соответствия являются основанием для использования МКХА в лаборатории и проведения последующего внутрилабораторного контроля качества получаемых по ней результатов анализа.

4.7 При внесении изменений в НД на МКХА правильность применения МКХА в лаборатории подлежит повторному подтверждению.

<sup>1)</sup> При установлении показателей качества методик анализа реализованы следующие положения:

- оценка математического ожидания систематической погрешности (оценка смещения) методики анализа незначима или на нее введена поправка в результаты анализа;

- воздействия, влияющие на результаты анализа, не наблюдаемые в процессе межлабораторного эксперимента, незначимы или должным образом учтены при установлении показателя точности методики анализа.

## 5 Процедуры подтверждения соответствия реализуемой в лаборатории методики количественного химического анализа требованиям нормативного документа

5.1 Обеспечение и контроль необходимых условий для проведения анализа в соответствии с НД на МКХА должны предусматривать (применительно к установленной процедуре анализа):

- проверку использования актуализированного НД на МКХА и его доступности для всех участников анализа;

- проверку наличия (при необходимости — закупку) технических средств (средств измерений, испытательного оборудования, оборудования для отбора проб, вспомогательного оборудования, в том числе для подготовки проб, и т. п.), реагентов, материалов, стандартных образцов (СО), методик приготовления аттестованных смесей;

- организацию (контроль сроков) поверки (калибровки) средств измерений, аттестации испытательного оборудования, проверки технического состояния вспомогательного оборудования;

- проверку:

- 1) условий хранения и сроков годности экземпляров СО;

- 2) условий и сроков хранения реагентов, материалов, растворов, образцов проб;

- 3) соответствия экспериментальных данных, полученных при построении градуировочной характеристики, выбранному виду зависимости;

- 4) стабильности градуировочной характеристики;

- 5) качества реагентов с истекшим сроком хранения;

- 6) условий и правил отбора проб и их доставки (при необходимости);

- 7) качества дистиллированной воды и т. п.;

- обучение персонала работе в соответствии с НД на МКХА;

- распределение обязанностей между сотрудниками лаборатории по реализации элементов процедуры выполнения анализа.

5.2 Проверка соответствия операций и правил, осуществляемых при реализации в лаборатории МКХА, требованиям НД предусматривает проверку всех этапов процедуры анализа, выполняемых расчетов и регистрации данных.

При необходимости конкретизации (уточнения) отдельных этапов процедуры анализа разрабатывают соответствующие лабораторные процедуры в дополнение к установленным в НД.

5.3 Экспериментальную проверку правильности использования МКХА в лаборатории допускается проводить одним из следующих способов:

- оцениванием в лаборатории показателей качества результатов МКХА и проверкой их соответствия показателям качества, установленным в НД на МКХА (способ I);

- проверкой соответствия повторяемости результатов МКХА и лабораторного смещения<sup>1)</sup> при реализации МКХА в лаборатории требованиям НД на МКХА (способ II).

### П р и м е ч а н и я

1 Экспериментальная проверка предусматривает проведение специального эксперимента, реализуемого в соответствии с 5.4 (способ I) либо 5.5(способ II). Допустимо использование архивных данных — при их наличии в лаборатории.

2 С учетом того, что большинство НД на МКХА имеют установленные показатели качества в виде приписанных характеристик погрешности и ее составляющих, в настоящих рекомендациях приведены алгоритмы оценки пригодности МКХА с использованием характеристик погрешности и ее составляющих.

### 5.4 Экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории (способ I)

5.4.1 Организация специального эксперимента и алгоритмы оценивания показателей качества результатов анализа могут быть реализованы в соответствии с приложениями Б [1] и В [1].

5.4.2 Полученные в ходе специального эксперимента показатели качества результатов анализа ( $\sigma_{r,n}$  — показатель повторяемости результатов анализа,  $\sigma_{R,n}$  — показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа,  $\Delta_n$  — показатель точности результатов анализа) сопоставляют с соответствующими показателями качества методики анализа ( $\sigma_r$ ,  $\sigma_R$ ,  $\Delta$ , см. приложение А).

5.4.3 При выполнении условий —  $\sigma_{r,n} \leq \sigma_r$ ,  $\sigma_{R,n} \leq \sigma_R$ ,  $\Delta_n \leq \Delta$ :

- принимают решение о соответствии процедуры анализа в лаборатории требованиям МКХА;
- значения показателей качества результатов анализа, фактически обеспечиваемые в лаборатории, оформляют протоколом (рекомендуемая форма протокола приведена в приложении Б);

<sup>1)</sup> Под лабораторным смещением понимают разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, и принятым опорным значением.

- устанавливают нормативы внутрилабораторного контроля применительно к реализуемым схемам контроля (например, по [1]) с использованием показателей качества, оформленных протоколом.

**П р и м е ч а н и я**

1 Если оцененный в эксперименте показатель точности результатов анализа имеет несимметричный интервал  $[\Delta_{л,н}; \Delta_{л,в}]$  то условием сопоставления для показателя точности является:  $|\Delta_{л,н}| \leq \Delta, \Delta_{л,в} \leq \Delta$ .

2 Допустимо нормативы внутрилабораторного контроля рассчитывать с использованием показателей качества методики анализа, установленных в НД на МКХА.

5.4.4 При невыполнении условий по 5.4.3 (либо одного из них) процедура анализа в лаборатории не может быть признана соответствующей требованиям МКХА. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения МКХА в лаборатории.

**5.5 Экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории (способ II)**

5.5.1 Экспериментальная проверка правильности использования МКХА в лаборатории способом II требует проведения:

- специального эксперимента для проверки соответствия повторяемости требованиям МКХА;
- специального эксперимента для проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА.

Специальный эксперимент для проверки соответствия повторяемости требованиям МКХА может быть осуществлен с использованием одной рабочей пробы (см. 5.5.2), нескольких рабочих проб<sup>1)</sup> (см. 5.5.3).

Специальный эксперимент для проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА может быть осуществлен с использованием образцов для контроля (ОК) (см. 5.5.4), метода добавок (см. 5.5.5), другой (контрольной) методики анализа (см. 5.5.6).

**П р и м е ч а н и я**

1 Экспериментальную проверку проводят для рабочего диапазона измерений при применении МКХА в лаборатории.

2 Экспериментальную проверку проводят для поддиапазонов (диапазона) измерений с постоянными значениями показателей качества МКХА. Поддиапазоны выбирают по 6.1.11 [1].

**5.5.2 Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям методики с использованием одной однородной рабочей пробы**

5.5.2.1 Отбор рабочей пробы проводят в количестве, достаточном для получения  $N$  результатов единичного анализа (в соответствии с [2]  $N \geq 16$ ). Содержание определяемого компонента в рабочей пробе должно находиться в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений.

5.5.2.2 В условиях повторяемости получают  $N$  результатов единичного анализа (параллельных определений) пробы.

5.5.2.3 Рассчитывают среднеарифметическое  $\bar{X}$  и среднеквадратичное отклонение (СКО)  $S_{r,л}$  результатов параллельных определений:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}, S_{r,л} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}},$$

где  $\{X_i, i = 1, \dots, N\}$  — результаты параллельных определений рабочей пробы;

$N$  — число результатов параллельных определений пробы.

5.5.2.4 Рассчитывают норматив контроля  $K_r$  по формуле

$$K_r = \mu(v) \sigma_r$$

где  $\sigma_r$  — показатель повторяемости методики анализа в виде СКО, соответствующий содержанию компонента в пробе, найденному как среднеарифметическое значение результатов параллельных определений, —  $\bar{X}^2$ ;

<sup>1)</sup> Допустимо использование образцов для контроля — ОК: СО или аттестованных смесей (АС), адекватных по составу анализируемым пробам, т. е. ОК, для которых возможные различия в составах ОК и анализируемых проб не вносят в результаты анализа дополнительную статистически значимую погрешность.

<sup>2)</sup> При применении ОК  $\sigma_r$  соответствует аттестованному значению ОК.

$\mu(v)$  — коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (значения  $\mu(v)$  см., например, в таблице 15 [1]);

$$v = N - 1.$$

**П р и м е ч а н и е** — Если показатель повторяемости методики анализа приведен в виде предела повторяемости  $r$ , то  $\sigma_r$  рассчитывают по формуле

$$\sigma_r = r/Q(P, n),$$

где  $Q(P, n)$  — коэффициент, зависящий от доверительной вероятности  $P$  и  $n$  — числа параллельных определений, предусмотренных методикой анализа (значения  $Q(P, n)$  см., например, в таблице 3 [1]).

5.5.2.5 При выполнении условия  $S_{r_{\text{л}}} \leq K_r$  принимают решение:

- показатель повторяемости результатов анализа соответствует требованиям МКХА;
- $S_{r_{\text{л}}} \approx \sigma_r$ .

**П р и м е ч а н и е** — Допустимо в качестве показателя повторяемости результатов анализа  $\sigma_{r_{\text{л}}}$  принять показатель повторяемости методики анализа  $\sigma_r$ .

5.5.2.6 Если  $S_{r_{\text{л}}} > K_r$ , то повторяемость результатов анализа в лаборатории не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения методики анализа в лаборатории.

### 5.5.3 Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям МКХА с использованием нескольких рабочих проб

5.5.3.1 Отбирают рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых соответствует проверяемому поддиапазону (диапазону) с постоянным значением показателя повторяемости методики анализа —  $\sigma_r$ .

5.5.3.2 Число рабочих проб и число параллельных определений каждой пробы определяют из условия:  $M(n' - 1) \geq 15$  (в соответствии с [1]),

где  $M$  — число рабочих проб;

$n'$  — число параллельных определений каждой пробы.

5.5.3.3 Для каждой рабочей пробы получают  $n'$  результатов параллельных определений.

5.5.3.4 Рассчитывают среднеарифметические  $X_m$  результатов параллельных определений для каждой  $m$ -й пробы и общее среднеквадратичное отклонение по всем результатам параллельных определений  $S_{r_{\text{л}}}$ :

$$\bar{X}_m = \sum_{i=1}^{n'} X_{m,i} / n', \quad i = 1, \dots, n', \quad m = 1, \dots, M, \quad S_{r_{\text{л}}} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^{n'} (X_{m,i} - \bar{X}_m)^2}{M(n' - 1)}},$$

где  $\{X_{m,i}, i = 1, \dots, n'\}$  — результаты параллельных определений  $m$ -й пробы,  $m = 1, \dots, M$ .

5.5.3.5 Расчет норматива контроля  $K_r^1$ , принятие решения по результатам проверки соответствия повторяемости результатов анализа требованиям МКХА осуществляют в соответствии с 5.5.2.4—5.5.2.6.

### 5.5.4 Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА с использованием образцов для контроля

5.5.4.1 Для проверки выбирают или создают ОК, адекватный анализируемым пробам. Аттестованное значение ОК должно находиться в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений. Характеристика погрешности (неопределенность) аттестованного значения ОК должна быть незначима на фоне показателя точности методики анализа.

5.5.4.2 С целью сформировать оценку лабораторного смещения  $\theta_{\text{л}}^*$  в лаборатории необходимо получить  $n_1$  результатов параллельных определений аттестованной характеристики ОК ( $\{X_i, i = 1, \dots, n_1\}$ ).

Выбор значения  $n_1$  должен гарантировать выполнение условия: погрешность метода оценки лабораторного смещения не вносит значимого вклада в погрешность МКХА, т. е. СКО среднеарифметического результата параллельных определений  $\frac{\sigma_{r_{\text{л}}}}{\sqrt{n_1}}$  незначимо на фоне СКО воспроизводимости

результатов единичного анализа  $\sigma_R^*$  (установленного при совместных исследованиях в межлабораторном эксперименте) —  $\frac{\sigma_{r_{\text{л}}}}{\sqrt{n_1}} \leq 0,2 \sigma_R^* [2]$ .

<sup>1)</sup> Норматив контроля рассчитывают для числа степеней свободы  $v = M(n' - 1)$ .

Число результатов параллельных определений  $n_1$  определяют исходя из условия

$$n_1 \geq \left( \frac{\sigma_{r_L}^*}{0,2\sigma_R} \right)^2,$$

где  $\sigma_R^* = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2}$ ,  $\sigma_L^2 = \sigma_R^2 - \sigma_r^2 / n$ ;

$\sigma_R$  — значение показателя воспроизводимости МКХА в виде СКО, соответствующее аттестованному значению ОК;

$\sigma_L$  — СКО межлабораторной вариации;

$n$  — число параллельных определений, установленное в НД на МКХА.

П р и м е ч а н и е — Если показатель воспроизводимости МКХА приведен в виде предела воспроизводимости  $R$ , то  $\sigma_R$  рассчитывают по формуле

$$\sigma_R = \frac{R}{Q(P, m)},$$

где  $Q(P, m)$  — коэффициент, зависящий от доверительной вероятности  $P$  и числа  $m$  результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, при принятых  $P = 0,95$  и  $m = 2Q(P, m) = 2,77$ .

5.5.4.3 Выполняют  $n_1$  параллельных определений аттестованной характеристики ОК.

5.5.4.4 Рассчитывают:

- среднее значение результатов параллельных определений  $\bar{X}_{n_1}$  ( $X_i, i = 1, \dots, n_1$ ) аттестованной характеристики ОК:

$$\bar{X}_{n_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} X_i}{n_1};$$

- оценку лабораторного смещения  $\theta_L^*$ :  $\theta_L^* = \bar{X}_{n_1} - C$  ( $C$  — аттестованное значение ОК);

- оценку СКО повторяемости результатов параллельных определений аттестованной характеристики ОК  $S_w$ :

$$S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}};$$

- оценку СКО погрешности лабораторного смещения  $S_\Delta$ :

$$S_\Delta = \sqrt{S(\Delta)^2 - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_w^2}{n_1}},$$

где  $S(\Delta)$ ,  $S_r$  — оценки СКО погрешности и повторяемости методики анализа соответственно.

Если показатель точности МКХА сформирован на основе только показателя воспроизводимости<sup>1)</sup>, то  $S_\Delta$  рассчитывают по формуле

$$S_\Delta = \sqrt{S_R^2 - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_w^2}{n_1}} = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_w^2}{n_1}} = S_D.$$

где  $S_R(S_L)$  — оценка СКО воспроизводимости (межлабораторной вариации) методики анализа;

$S_D$  — СКО комбинированной прецизионности по [2].

П р и м е ч а н и я

1  $S(\Delta)$ ,  $S_r$ ,  $S_R$ ,  $S_L$  представляют собой надежно установленные оценки соответствующих показателей качества МКХА:  $S(\Delta) \approx \sigma(\Delta)$ ,  $S_r \approx \sigma_r$ ,  $S_R \approx \sigma_R$ ,  $S_L \approx \sigma_L$ .

2 Если проверку соответствия показателя повторяемости требованиям МКХА проводили с использованием ОК и число параллельных определений  $N$  по 5.5.2.3 соответствует условию по 5.5.4.2, то для оценки лабораторного смещения используют результаты по 5.5.2.3, принимая при этом  $n_1 = N$ ,  $\bar{X}_{n_1} = \bar{X}$ ,  $S_w = S_{r_L}$ .

<sup>1)</sup> Например, методики испытаний нефти и нефтепродуктов, разрабатываемые и аттестуемые по ГОСТ Р 8.580.

5.5.4.5 При выполнении условия  $|\theta_L^*| \leq 2S_\Delta$  принимают решение о соответствии лабораторного смещения требованиям МКХА.

5.5.4.6 Если  $|\theta_L^*| > 2S_\Delta$ , то точность результатов анализа не может быть признана удовлетворительной. Необходимо выяснить и устранить причины неудовлетворительного внедрения МКХА в лаборатории.

#### 5.5.5 Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА с использованием метода добавок

5.5.5.1 Для проведения эксперимента используют пробу и пробу с добавкой определяемого компонента. Содержание определяемого компонента в пробе и пробе с добавкой должно находиться в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений с постоянными значениями показателей точности  $\sigma(\Delta)$ , воспроизводимости  $\sigma_R$  и повторяемости  $\sigma_r$  МКХА. Значение добавки  $C_d$  должно удовлетворять условию:  $C_d > 4\sigma(\Delta)$ .

5.5.5.2 Отбирают рабочую пробу в количестве, достаточном для получения  $2n_1$  результатов единичного анализа ( $n_1$  определяют аналогично 5.5.4.2). Пробу делят на две части и в одну часть вносят добавку определяемого компонента.

5.5.5.3 В условиях повторяемости получают по  $n_1$  результатов параллельных определений пробы  $X_i$  и пробы с добавкой  $X_{d,i}$ .

5.5.5.4 Рассчитывают:

$$\bar{X}_{n_1} = \sum_{i=1}^{n_1} X_i / n_1, \bar{X}_{d,n_1} = \sum_{i=1}^{n_1} X_{d,i} / n_1, \theta_L^* = \bar{X}_{d,n_1} - \bar{X}_{n_1} - C_d,$$

$$S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - \bar{X}_{n_1})^2}{n_1 - 1}}, \quad S_{d,w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{d,i} - \bar{X}_{d,n_1})^2}{n_1 - 1}},$$

$$S_\Delta = \sqrt{S^2(\Delta) - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_w^2}{n_1} + \frac{S_{d,w}^2}{n_1}},$$

где  $\{X_i, i = 1, \dots, n_1\}$  — результаты параллельных определений для рабочей пробы;

$\{X_{d,i}, i = 1, \dots, n_1\}$  — результаты параллельных определений для рабочей пробы с добавкой.

П р и м е ч а н и е — Если показатель точности МКХА сформирован на основе только показателя воспроизводимости, то  $S_\Delta$  рассчитывают по формуле  $S_\Delta = S_D = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_w^2}{n_1} + \frac{S_{d,w}^2}{n_1}}$ .

5.5.5.5 Принятие решения по результатам проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА проводят в соответствии с 5.5.4.5, 5.5.4.6.

#### 5.5.6 Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям методики с использованием другой (контрольной) методики анализа

5.5.6.1 Для проведения эксперимента используют:

а) контрольную методику, удовлетворяющую следующим условиям:

1) диапазон измерений соответствует проверяемому поддиапазону (диапазону) измерений;

2) установлены значения показателя точности результатов анализа при ее реализации в лаборатории;

3) показатель точности результатов анализа для контрольной методики незначим на фоне показателя точности проверяемой методики;

4) результаты анализа, получаемые по контрольной методике, соответствуют требованиям внутрилабораторного контроля;

б) рабочие пробы, содержание определяемого компонента в которых находится в проверяемом поддиапазоне (диапазоне) измерений с постоянными значениями показателей точности, воспроизводимости, повторяемости как для проверяемой, так и для контрольной методики анализа (число рабочих проб —  $n_1$  определяют аналогично 5.5.4.2).

5.5.6.2 Отбирают  $n_1$  рабочих проб, каждую в количестве, достаточном для получения одного результата единичного анализа как по проверяемой, так и по контрольной МКХА.

5.5.6.3 Получают в условиях, близких к повторяемости,  $n_1$  пар ( $X_i$  и  $X_{ki}$ ) результатов единичного анализа ( $X_i$  — результаты анализа, полученные по проверяемой методике,  $X_{ki}$  — результаты анализа, полученные по контрольной методике).

5.5.6.4 Рассчитывают:

$$y_i = X_i - X_{ki}, \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} y_i}{n_1}, S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (y_i - \bar{Y})^2}{n_1 - 1}}, \\ S_\Delta = \sqrt{S^2(\Delta) - \frac{S_r^2}{n} + \frac{S_y^2}{n_1}},$$

где  $\{X_i, i = 1, \dots, n_1\}$  — результаты определений  $i$ -й рабочей пробы, получаемые по проверяемой методике;

$\{X_{ki}, i = 1, \dots, n_1\}$  — результаты определений  $i$ -й рабочей пробы, получаемые по контрольной методике;

$y_i$  — разность результатов анализа  $i$ -й пробы, полученных по проверяемой и по контрольной методике;

$\bar{Y}$  — оценка лабораторного смещения для проверяемой методики;

$S_y$  — СКО, характеризующее разброс результатов, получаемых по проверяемой и по контрольной методике;

$S(\Delta) \approx \sigma(\Delta)$  — показатель точности проверяемой методики анализа в виде СКО;

$S_r \approx \sigma_r$  — СКО повторяемости проверяемой методики анализа.

П р и м е ч а н и е — Если показатель точности МКХА сформирован на основе только показателя воспроизводимости, то  $S_\Delta$  рассчитывают по формуле

$$S_\Delta = S_D = \sqrt{S_L^2 + \frac{S_y^2}{n_1}}.$$

5.5.6.5 Принятие решения по результатам проверки соответствия лабораторного смещения требованиям МКХА проводят по 5.5.4.5, 5.5.4.6, принимая  $\theta_L^*$  равным  $\bar{Y}$ .

5.5.7 Если повторяемость результатов анализа и лабораторное смещение соответствуют требованиям методики анализа, то делают следующие выводы:

- процедура анализа в лаборатории соответствует требованиям методики;
- за значение показателя точности результатов анализа  $\Delta_L$  допустимо принять значение показателя точности методики анализа —  $\Delta$ , за значение показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа  $\sigma_{R_L}$  — значение показателя воспроизводимости методики анализа  $\sigma_R$ ;
- нормативы внутрилабораторного контроля допустимо устанавливать с использованием показателей качества МКХА<sup>1)</sup>.

По мере накопления информации в процессе внутрилабораторного контроля значения показателей качества результатов анализа (а следовательно, и нормативы внутрилабораторного контроля) могут быть уточнены с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений, оценка которых может быть проведена, например, на основе результатов контрольных процедур<sup>2)</sup>, полученных при построении контрольных карт Шухарта по 6.3.2.5, 6.3.3.5—6.3.3.15 [1].

<sup>1)</sup> Допустимо нормативы внутрилабораторного контроля устанавливать на основе следующих значений:

$$\Delta_L = 0,84\Delta,$$

$$\sigma_{R_L} = 0,84\sigma_R, \text{ если}$$

$$|\theta_L^*| \text{ существенно меньше } 2S_\Delta.$$

<sup>2)</sup> Необходимое число результатов контрольных процедур может быть установлено по приложению Ж [1] либо по ГОСТ Р ИСО 5725-1.

**Приложение А**  
(справочное)

**Сравнительный анализ двух подходов к представлению показателей качества методики количественного химического анализа**

Таблица А.1 — Номенклатура показателей качества МКХА

Приписанная характеристика погрешности, характеристики составляющих погрешности		Расширенная неопределенность, составляющие расширенной неопределенности
Показатель точности методики		
$\Delta$ — приписанная характеристика погрешности (интервальная оценка)* $\sigma(\Delta)$ — СКО приписанной характеристики погрешности (точечная оценка) $\Delta = Z\sigma(\Delta)$ , где $Z$ — квантиль распределения $X \pm \Delta, P$ — форма представления результата анализа $X$ — результат анализа		$U$ — расширенная неопределенность (интервальная оценка) $u_c$ — суммарная стандартная неопределенность (точечная оценка) $U = k u_c$ , где $k$ — коэффициент охвата $y \pm U, k$ — форма представления результата анализа $y$ — результат анализа
Показатель воспроизводимости методики		
$\sigma_R$ — СКО воспроизводимости методики ( $\sigma_R \approx S_R$ )		$S_R$ — оценка стандартного отклонения воспроизводимости $\leftrightarrow$ стандартная неопределенность (в условиях воспроизводимости)
Показатель повторяемости методики		
$\sigma_r$ — СКО повторяемости методики ( $\sigma_r \approx S_r$ )		$S_r$ — оценка стандартного отклонения повторяемости $\leftrightarrow$ стандартная неопределенность (в условиях повторяемости)
Показатель правильности методики		
$\theta$ — оценка математического ожидания систематической погрешности (вводимая поправка в результаты измерений) $\Delta_c$ — оценка систематической погрешности методики $\Delta_c = Z\sigma_c$ $\sigma_c$ — СКО неисключенной систематической погрешности		$\hat{\delta}$ — оцененное смещение (вводимая поправка в результаты измерений) $U(\hat{\delta})$ — расширенная неопределенность оценки смещения $U(\hat{\delta}) = ku(\hat{\delta})$ $u(\hat{\delta})$ — стандартная неопределенность оценки смещения
<small>* <math> \Delta_H  = \Delta_B = \Delta</math>, где <math>[\Delta_H, \Delta_B]</math> — границы интервала (н — нижняя; в — верхняя), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по методике, находится с принятой вероятностью <math>P</math>.</small>		

Таблица А.2 — Связь СКО приписанной характеристики погрешности и суммарной стандартной неопределенности с их составляющими

Связь СКО приписанной характеристики погрешности с ее составляющими	Связь суммарной стандартной неопределенности с ее составляющими
$\delta(\Delta) = \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_R^2}$ , где $\sigma_R^2 = \sigma_L^2 + \sigma_r^2 / n$ ; $n$ — число результатов параллельных определений, предусмотренных НД на МКХА; $\sigma_L$ — СКО межлабораторной вариации (СКО лабораторной составляющей систематической погрешности)	$u_c(y) = \sqrt{u(\hat{\delta})^2 + S_R^2}$ , где $u_c$ — суммарная стандартная неопределенность (точечная оценка); $u(\hat{\delta})$ — стандартная неопределенность оценки смещения; $S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 / n$ ; $S_L$ — стандартная неопределенность межлабораторной вариации

Приложение Б  
(рекомендуемое)

**Форма протокола установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации методики количественного химического анализа в конкретной лаборатории**

**Протокол  
установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации МКХА  
в лаборатории<sup>1)</sup>**

Наименование лаборатории, применяющей данную методику

Наименование методики анализа \_\_\_\_\_

Обозначение НД на методику анализа \_\_\_\_\_

Показатели качества результатов анализа были оценены на основе данных специального эксперимента, 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 $\sigma_{R,l}$	Показатель правильности результатов анализа (границы, в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью $P$ ) $\pm \Delta_{c,l}$ ( $\Delta_{c,l,n}, \Delta_{c,l,v}$ )	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью $P$ ) $\pm \Delta_l$ ( $\Delta_{l,n}, \Delta_{l,v}$ )
_____	_____	_____	_____
_____	_____	_____	_____

СОГЛАСОВАНО  
Представитель метрологической службы предприятия  
(менеджер по качеству лаборатории)

УТВЕРЖДАЮ  
Руководитель лаборатории

«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_\_ г.

«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 200 \_\_\_\_ г.

<sup>1)</sup> Установленные значения показателей качества результатов анализа могут быть уточнены по результатам внутреннего контроля. В этом случае необходимо оформление нового протокола.

### **Библиография**

- [1] РМГ 76—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004
- [2] Р 50.1.060—2006 Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений. — М.: Стандартинформ, 2007
- [3] РМГ 43—2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Применение Руководства по выражению неопределенности измерений
- [4] Руководство по выражению неопределенности измерения.— Пер. с англ. — СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999
- [5] 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. — М.: ВНИИС, 2004

Ключевые слова: методика количественного химического анализа, показатели качества методики анализа, показатель воспроизводимости методики анализа, показатель повторяемости методики анализа, предел воспроизводимости, предел повторяемости, лабораторное смещение, неопределенность (измерений), экспериментальная проверка правильности использования методики анализа

**Рекомендации по метрологии**

**Государственная система обеспечения единства измерений**

**ВНЕДРЕНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННЫХ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
В ЛАБОРАТОРИИ**

**Подтверждение соответствия установленным требованиям**

**P 50.2.060—2008**

**БЗ 9—2008/10**

Редактор *Л.В. Афанасенко*

Технический редактор *Н.С. Гришанова*

Корректор *В.И. Варенцова*

Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 22.12.2008. Подписано в печать 05.02.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,30. Тираж 419 экз. Зак. 55. Изд. № 3752/4.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

[www.gostinfo.ru](http://www.gostinfo.ru) [info@gostinfo.ru](mailto:info@gostinfo.ru)

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.

Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.