

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

Уральский научно-исследовательский институт метрологии
(УНИИМ)

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений

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

МИ 2600-2000

Екатеринбург
2000

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛИ: Панева В.И., Горяева Л.И., Аксельрод Н.Л.
- 3 ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ лабораторией метрологического обеспечения количественного химического анализа УНИИМ
- 4 УТВЕРЖДЕНА УНИИМ 12 июня 2000 г.
- 5 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ВНИИМС 14 июль 2000 г.
- 6 ВВОДИТСЯ ВПЕРВЫЕ

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

СОДЕРЖАНИЕ:

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

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ**

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

МИ 2600-2000

Дата введения: 2000-08-01

1 Область применения

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

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

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

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

3 Общие положения

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

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

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

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

3.4 Проверка может быть выполнена одним из следующих способов:

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

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

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

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

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

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

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

4 Проверка пригодности реактивов к применению по результатам ВЛКТ

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

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

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

4.4 ВЛКТ проводят во всем диапазоне измерений МВИ.

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

- а) с использованием образцов для контроля (ОК);
- б) с использованием метода добавок;
- в) с использованием контрольной МВИ.

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

4.7 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием ОК.

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

- а) стандартные образцы (СО) по ГОСТ 8.315;

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

4.7.2 ОК должны удовлетворять следующим требованиям:

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

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

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

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

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

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

$$K = 0,84\Delta_x, \quad (2)$$

где C - аттестованное значение ОК;

X - результат измерения аттестованной характеристики ОК;

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

Результат контроля с вероятностью 0,90 считают удовлетворительным, если

$$K_\phi \leq K. \quad (3)$$

4.8 Проверка пригодности реагентов к применению с использованием метода добавок.

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

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

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

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

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

4.8.5 Величина добавки C_d должна удовлетворять условиям:

$$C_d \geq \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_{X+C_d}^2}, \quad (4)$$

$$X + C_d + \Delta_{X+C_d} \leq C_\theta, \quad (5)$$

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

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

C_ϕ - верхняя граница диапазона измерений по МВИ.

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

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

$$K_\phi = |X_\phi - X - C_\phi|, \quad (6)$$

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

где Δ_{X_ϕ} - характеристика погрешности результата измерения содержания определяемого компонента в пробе с добавкой при доверительной вероятности 0,95.

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

4.9 Проверка пригодности реактивов к применению с использованием контрольной МВИ.

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

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

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

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

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

$$K_\phi = |X - X_K|, \quad (8)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

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

Лаборатория:

(Наименование лаборатории)

Наименование и квалификация реагента; НД, на требования к качеству	Дата окончания срока хранения	НД на МВИ, определяемый компонент	Вещество, используемое для добавки	Дата проведения измерения	Исполнитель	Величина добавки, мг/дм ³	Результат измерения исходной пробы, мг/дм ³	Результат измерения пробы с добавкой, мг/дм ³	Результат контрольной процедуры X ₂ -X-C ₀ , мг/дм ³	Норматив контроля	Заключение по результатам проверки
Гидроксиламин солиоокислый, х.ч. по ГОСТ 5456	апрель 1999 г.	ПНД Ф 14.1:2.2-95 "МВИ массовой концентрации железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с офенантролином", железо общее	ГСО 8032-94 состава раствора ионов железа	21,4,99 25,4,99 27,4,99	Иванова Петрова "-"	0,05 0,30 0,60	0,07 0,52 1,15	0,13 0,90 1,64	0,01 0,08 0,11	0,03 0,14 0,27	Реактив годен до апреля 2000 г. для применения по ПНД Ф 14.1:2.2-95

Руководитель лаборатории

(Подпись)

РЕКОМЕНДАЦИЯ
Государственная система обеспечения единства измерений

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

Редактор *Л.И. Горяева*
Технический редактор *В.С. Кумидусова*

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

Отпечатано по оригинал-макетам, выполненным в
ООО «*Ormet*»

620219 Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4, оф. 806, 808, тел. 50-22-32
E-mail: ormet@etel.ru; www.ormet.ru