

А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина

ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

М Е Т О Д Ы В Х И М И И

А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина

ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

2-е издание (электронное)



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 542+004.9
ББК 24.4в6
Т35

Серия основана в 2003 г.

Терещенко А. Г.

Т35

Внутрилабораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы [Электронный ресурс] / А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина. — 2-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 315 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Методы в химии). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2522-1

В научном издании обсуждается порядок работы по организации внутреннего контроля качества результатов анализа испытательных лабораторий. Подробно описан метод контроля стабильности результатов измерений с использованием контрольных карт Шухарта. При этом особое внимание уделено использованию лабораторной информационной системы для реализации внутрилабораторного контроля.

Для сотрудников испытательных и аналитических лабораторий, а также студентов и преподавателей учебных заведений высшего и среднего профессионального образования химико-технологического и метрологического направлений.

**УДК 542+004.9
ББК 24.4в6**

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Внутрилабораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы / А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 312 с. : ил. — (Методы в химии). — ISBN 978-5-9963-1071-5.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Сокращения

- ВЛК – внутрилабораторный контроль
ВСК по АП – выборочный статистический контроль по альтернативному признаку
ГСО – государственный стандартный образец
ИСО – международные стандарты (ISO – International Organization for Standardization)
ЛИС – лабораторная информационная система
ЛИУС – лабораторная информационно-управляющая система
ОК – образец для контроля
ПМГ – правила по межгосударственной стандартизации
ПППА – периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа
ПР – правила по метрологии
РМГ – рекомендации по межгосударственной стандартизации
СКО – среднее квадратическое отклонение
СУБД – система управления базами данных

Обозначения

- B – объем выборки
 C – аттестованное значение образца для контроля;
принятое опорное значение
 C_d – добавка
 f – число степеней свободы
 h – приемочное число
 h' – браковочное число
 h_k – число дефектных результатов контрольных процедур
 i, l, j – текущий индекс
 K – норматив контроля погрешности процедуры анализа

- $K_{\text{вп}}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для рабочей пробы при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа
 $K_{\text{впд}}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для пробы с добавкой
 $K_{\text{д}} (R_{\text{д}}, r_{\text{д}})$ – предел действия при построении карт Шухарта для контроля погрешности (внутрилабораторной прецизионности, повторяемости)
 $K_{\text{к}}$ – результат контрольной процедуры при контроле погрешности
 $K_{\text{п}}$ – норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа
 $K_{\text{пр}} (R_{\text{пр}}, r_{\text{пр}})$ – предел предупреждения при построении карт Шухарта для контроля погрешности (внутрилабораторной прецизионности, повторяемости)
 $K_{\text{ср}} (R_{\text{ср}}, r_{\text{ср}})$ – средняя линия при построении карт Шухарта для контроля погрешности (внутрилабораторной прецизионности, повторяемости)
 $KU+ (KU-)$ – положительная (отрицательная) кумулятивная сумма
 L – число контрольных процедур
 N – объем партии результатов анализа рабочих проб
 n – число параллельных определений
 P – доверительная вероятность
 R – предел воспроизводимости
 $R_{\text{к}}$ – результат контрольной процедуры при контроле внутрилабораторной прецизионности
 $R_{\text{л}}$ – предел внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности
 r – предел повторяемости для двух результатов параллельных определений
 $r_{\text{к}}$ – результат контрольной процедуры при контроле повторяемости
 r_n – предел повторяемости для n результатов параллельных определений
 $S_{\text{х}}$ – СКО результата контрольных измерений в рабочей пробе
 $S_{\text{хд}}$ – СКО результата контрольных измерений в пробе с добавкой
 X_{LN} – единичный n -й результат определения пробы, полученный одним оператором
 $X_{\text{д}}$ – результат контрольного определения рабочей пробы с добавкой

- $X_{\text{макс}}, X_{\text{мин}}$ – соответственно максимальный и минимальный результат из n параллельных определений
- $X_{\text{пр}}$ – результат анализа; результат контрольного определения в пробе
- $X_{\text{пр2}}$ – результат вторичного контрольного определения в пробе
- $X_{\text{р}}$ – результат контрольного определения разбавленной пробы
- $X_{\text{рд}}$ – результат контрольного определения разбавленной пробы с добавкой
- $X_{\text{сред}}$ – среднее арифметическое результатов определений разных лабораторий
- Γ ($-\Gamma$) – верхняя (нижняя) граница регулирования при построении контрольных карт кумулятивных сумм
- Δ ($\pm\Delta$) – характеристика погрешности методики анализа (для $P = 0,95$); показатель точности методики анализа (в абсолютных величинах)
- $\Delta_{X_{\text{д}}}$ – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой
- $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе
- $\Delta_{X_{\text{р}}}$ – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая содержанию компонента в разбавленной пробе
- $\Delta_{X_{\text{рд}}}$ – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой
- $\Delta_{\text{л}}$ ($\pm\Delta_{\text{л}}$) – характеристика погрешности результатов анализа (для $P = 0,95$); показатель точности результатов анализа (в абсолютных величинах)
- $\Delta_{\text{с,л}}$ ($\pm\Delta_{\text{с,л}}$) – показатель правильности результатов анализа (для $P = 0,95$); характеристика систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории
- $\Delta_{\text{с}}$ ($\pm\Delta_{\text{с}}$) – показатель правильности методики анализа (для $P = 0,95$); характеристика систематической погрешности методики анализа
- δ ($\pm\delta$) – характеристика погрешности методики анализа (для $P = 0,95$) в процентах; показатель точности методики анализа (в относительных величинах или процентах)
- $\delta_{\text{л}}$ ($\pm\delta_{\text{л}}$) – характеристика погрешности результатов анализа (для $P = 0,95$); показатель точности результатов анализа (в относительных величинах или процентах)
- η – степень (коэффициент) разбавления рабочей пробы

- θ – математическое ожидание (оценка) систематической погрешности методики анализа
- $\theta_{\text{л}}$ – математическое ожидание (оценка) систематической погрешности лаборатории
- σ_{Δ} – СКО погрешности результатов анализа по методике анализа (в абсолютных величинах)
- σ_R – СКО результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости
- $\sigma_{R\text{л}}$ – СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности в конкретной лаборатории
- σ_r – СКО результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости
- $\sigma_{r,\text{л}}$ – СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в конкретной лаборатории
- $\sigma_{\Delta\text{л}}$ – СКО показателя точности результатов анализа; характеристика погрешности результатов анализа (точечная оценка)
- $\sigma_{\Delta\text{с}}$ – СКО показателя правильности методики анализа; характеристика систематической погрешности методики анализа (точечная оценка)
- $\sigma_{\Delta\text{с,л}}$ – СКО показателя правильности результатов анализа; характеристика систематической погрешности результатов анализа (точечная оценка)
- $\Phi'_{\text{л}}$ – оценка систематической погрешности лаборатории

ВВЕДЕНИЕ

Основная задача химической аналитической или испытательной лаборатории состоит в получении достоверных, точных (правильных), воспроизводимых результатов количественного определения содержания компонентов в пробах анализируемых объектов. Внедрение международных требований в практику лабораторий определено стандартами ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Использование этих стандартов повлекло за собой корректировку работ по внутрилабораторному контролю показателей качества результатов измерений с тем, чтобы обеспечить необходимую точность анализа при реализации методик измерений в аналитической испытательной лаборатории. Соответствующие требования нашли отражение в РМГ 76–2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Вообще же контроль по проверке качества результатов измерений в той или иной мере ведет любая лаборатория, однако с введением стандартов ГОСТ Р ИСО 5725–2002 этот контроль стал обязательным для аккредитованных лабораторий.

Аккредитованные в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004 лаборатории получили большую самостоятельность, но они стали нести и большую ответственность за результаты своих анализов, в связи с чем лабораториям приходится тратить больше времени на обеспечение точности и достоверности результатов анализа.

В аналитической химии внутрилабораторный контроль должен быть включен в раздел, связанный с метрологией и статистическими методами обработки результатов анализа. Это система менеджмента качества лаборатории. Большое число вариантов решения задач контроля, отраженных в ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004, усложняют их изучение, выбор и внедрение в практику лабораторий. Настоящее издание призвано помочь преодолеть возникающие затруднения.

В главе 1 рассмотрены основные термины, понятия, а также виды и этапы работ по организации внутрилабораторного контроля согласно требованиям нормативных документов. Глава 2 посвящена вопросам автоматизации, поскольку внутрилабораторный контроль качества результатов анализа требует от аналитиков дополнительных усилий по его организации и затрат времени на обработку и оформление серий результатов анализа контрольных процедур. В этих условиях формируется понимание необходимости автоматизации всей рутинной деятельности лаборатории

с помощью информационных технологий. Мировая практика показывает, что в качестве инструмента управления лабораторной информацией могут выступать лабораторные информационные системы (ЛИС; Laboratory Information Management System – LIMS).

Лабораторные информационные системы в целях внутрилабораторного контроля обычно используются как «коробочный» вариант компьютерной программы. Никаких затруднений при работе с этим программным обеспечением по созданию форм документов, журналов, алгоритмов не возникает, поскольку необходимый и достаточный объем информации в систему уже введен. Подобные программы, как правило, имеют свидетельство об аттестации на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004. В частности, обсуждаемая в этой книге лабораторная информационная система «Химик-аналитик»* для внутрилабораторного контроля имеет такие свидетельства, выданные ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии». В предлагаемом издании описана процедура работы с данной системой в целях автоматизации требований внутрилабораторного контроля качества результатов анализа, получаемых в аналитических лабораториях.

Авторы считают весьма удобным, что в главе 3 приведен сборник алгоритмов контроля, который будет востребован читателем.

По организации внутреннего контроля качества результатов анализа в России вышло несколько учебных пособий для вузов. Эта книга рассчитана не только на студентов и аспирантов, обучающихся по химическим направлениям и специальностям, но и на преподавателей. Конечно же, эта книга будет полезна и необходима в первую очередь аналитикам-практикам, работающим в химических испытательных (заводских, контролирующих) лабораториях и лабораториях, которые обслуживают производства, выпускающие продукцию на экспорт. Настоящее издание окажет помощь руководителям предприятий при организации внутрилабораторного контроля на базе лабораторной информационной системы «Химик-аналитик».

* Лабораторная информационная система «Химик-аналитик» была разработана в Научно-исследовательском институте высоких напряжений Томского политехнического университета. С 2010 г. ее разработку и продажу ведут Национальный исследовательский Томский политехнический университет и ООО «Химсофт», г. Томск (www.chemsoft.ru).

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО КАЧЕСТВО

1.1. Проблема качества химического анализа и компетентности лаборатории

Количественный химический анализ является специфическим видом измерений, состоящим из отдельных этапов: пробоотбор; предварительная подготовка пробы; перевод вещества (элемента) в химически активную форму; измерение и обработка аналитического сигнала, связанного с концентрацией вещества (элемента). Каждый из этапов вносит свой вклад в точность результата анализа. Проверка и подтверждение точности результатов анализа определяют качество проведения всего анализа.

Проблемам качества анализа уделяют внимание практически во всех публикациях, касающихся работ химических лабораторий. В 1930–1940-е гг. [1, 2] проверку качества результатов анализа в заводских лабораториях рекомендовали проводить путем сравнения результатов, полученных двумя лабораториями. В 1940–1960-е гг. [3, 4] предлагали использовать стандартные образцы для доказательства достоверности результатов анализа. Однако систематический контроль качества результатов анализа как элемент метрологического обеспечения анализа, как обязательная функция заводской лаборатории в те годы еще отсутствовал.

Позднее в работах [5–7] была обоснована необходимость систематического контроля качества результатов анализа, были приведены критерии и нормативы контроля показателей качества проведения анализа. Появились публикации [8] и нормативные документы, например РМГ 61–2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» и РМГ 76–2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», позволяющие грамотно оценивать характеристики погрешностей методик количественного химического анализа. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа стало основной темой нескольких монографий [9–11].

Следует отметить, что одновременно с понятиями «точность», «правильность», «прецизионность» результатов анализа, которые необходимо контролировать в процессе аналитических работ, в практику вошли такие понятия, как «неопределенность» и «расширенная неопределенность». Существующие в России в настоящее время школы по оцениванию характеристик

погрешности результатов анализа и по оцениванию неопределенности результатов анализа взаимно дополняют сведения по качеству анализа.

В целом проблема качества результатов анализа связана с проблемой работы всей аналитической лаборатории, в частности с проблемой повышения компетентности лаборатории в проведении аналитических работ. Компетентность лаборатории наиболее полно подтверждается при ее аккредитации.

Как правило, при подготовке к аккредитации проводят оценку состояния измерений в лаборатории. Работу проводят согласно МИ 2427–97 «ГСИ. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях». При этом проверяют готовность лаборатории к выполнению измерений, включая и оснащенность лаборатории.

Для проведения оценки состояния измерений лаборатория готовит материалы, в которых должны быть отражены следующие сведения:

- перечень нормативных документов, устанавливающих требования к выполняемым в лаборатории видам работ, испытываемым объектам и измеряемым (контролируемым) параметрам этих объектов;
- перечень нормативных документов на методики измерений и методы испытаний;
- данные о применяемых в лаборатории средствах измерений;
- данные об испытательном оборудовании;
- оснащенность лаборатории стандартными образцами всех категорий;
- справка о состоянии производственных помещений;
- данные о составе и квалификации кадров, включая действующие формы повышения квалификации.

Подтверждением технической компетентности в выполнении аналитических работ лаборатории является ее аккредитация. *Аккредитация* – это официальное признание органом по аккредитации компетентности физического или юридического лица выполнять работы в определенной области оценки соответствия. Основными документами, которые лаборатория готовит к аккредитации, являются «Руководство по качеству», «Положение об лаборатории», «Паспорт лаборатории».

Процедура аккредитации включает следующие этапы:

- подача заявки на аккредитацию лаборатории с комплектом документов в орган по аккредитации;
- регистрация заявки в органе по аккредитации, создание комиссии с определением экспертной организации;
- проведение экспертизы документов, поданных с заявкой на аккредитацию лаборатории, в экспертной организации;
- аттестация лаборатории экспертной комиссией, сформированной органом по аккредитации; при этом в лаборатории проводят испытания контрольных образцов; составляют акт аттестации лаборатории

с определением возможности аккредитации на техническую компетентность и независимость;

- решение по аккредитации лаборатории, при вынесении которого проверяют результаты экспертизы; оформление аттестата аккредитации; внесение аккредитованной лаборатории в Государственный реестр;
- проведение инспекционного контроля, включающего периодические проверки соблюдения требований аккредитации в течение срока действия аттестата аккредитации.

Методическое обеспечение работ по аккредитации лабораторий приведено в работе [12].

Государственный метрологический надзор за состоянием и применением методик выполнения измерений можно считать еще одним этапом оценки квалификации лаборатории в области проведения аналитических работ. Процедуры проведения такого контроля и надзора описаны в ГОСТ Р 8.563–2009, МИ 2304–94 и др.

Целью государственного метрологического надзора за состоянием и применением методик выполнения измерений является обеспечение точности результатов измерений и достоверности результатов контроля и испытаний, выполняемых в сферах государственного регулирования, определенных Федеральным законом от 26 июля 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (в ред. от 18 июля 2011 г. № 242-ФЗ).

Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием и применением методик измерений приведены на рис. 1.1.

При осуществлении государственного метрологического надзора уполномоченные федеральные органы исполнительной власти проверяют:

- наличие документа, регламентирующего методики измерений с отметкой или свидетельством об аттестации;
- наличие регистрационного кода методик измерений по Федеральному реестру методик измерений, применяемых в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений, на документе, регламентирующем методики измерений, применяемые в этих сферах;
- соответствие применяемых средств измерений и других технических средств, условий измерений, порядка подготовки и выполнения измерений, обработки и оформления результатов измерений указанным в документе, регламентирующем методики измерений;
- соблюдение требований к процедуре контроля погрешности результатов измерений по методике измерений, если такая процедура регламентирована;
- соответствие регламентированной документом методики измерений квалификации операторов, выполняющих измерения;
- соблюдение требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.



Рис. 1.1. Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием (а) и применением (б) методик измерений

Проверка правильности применения аттестованных методик измерений осуществляется:

- по наличию документа, регламентирующего методику измерений;
- соответствием применяемых средств измерений и других технических средств, условий измерений, подготовкой и выполнением измерений, обработкой и оформлением их результатов;
- соблюдением требований к процедуре контроля погрешности результатов измерений по методике измерений;
- соответствием квалификации операторов, выполняющих измерение;
- соблюдением требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.

Контроль приписанных характеристик погрешностей измерений включает:

- выборочную инспекционную поверку средств измерений и контроль метрологических характеристик средств измерений;
- контрольные измерения с использованием стандартных образцов, шифрованных проб, аттестованных мер, эталонов-переносчиков и др.;

- межлабораторный сличительный эксперимент;
- анализ материалов по контролю точности измерений, выполняемых в соответствии с регламентированными в документах на методики измерений;
- анализ внутрилабораторного контроля качества испытаний.

Квалификация и компетентность лабораторий обеспечивается их метрологическим обеспечением, основы которого будут рассмотрены далее.

1.2. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа

Метрологическое обеспечение – это цикл мероприятий, правил, действий, направленных на получение достоверных, правильных, точных и воспроизводимых результатов измерений (испытаний, анализа, контроля и т. п.), по которым можно судить о показателях, включая показатели качества и показатели безопасности.

Одним из первых нормативных документов по метрологическому обеспечению можно считать РД 50-674–88 «Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения». В этом документе сформулированы основные виды работ по метрологическому обеспечению:

- установление норм погрешностей результатов количественного химического анализа;
- разработка стандартных образцов, аттестованных смесей, стандартных справочных данных и рекомендуемых справочных данных;
- обеспечение единообразия используемых в анализе средств измерений;
- обеспечение в методиках анализа выполнения необходимых метрологических требований;
- метрологический контроль анализа;
- разработка комплекса нормативных документов, положений, правил по обеспечению требуемой точности результатов анализа.

Начиная с момента аккредитации лаборатории первостепенное значение приобретает метрологическое обеспечение количественного химического анализа. В 1998 г. появился нормативный документ ГОСТ Р 51232–98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества». В этом стандарте специально указано, что к метрологическому обеспечению лаборатории относится:

- использование поверенных средств измерений;
- использование аттестованного испытательного оборудования;
- использование государственных стандартных образцов;

- использование аттестованных или стандартизованных методик выполнения измерения;
- организация внутрилабораторного контроля;
- актуализация нормативной документации;
- повышение квалификации сотрудников.

Позднее был введен в действие ГОСТ Р 51672–2000 «Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения».

Особое внимание на метрологическое обеспечение обращается также в широко используемом в лабораториях стандарте ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006 «Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий». Наиболее полно применительно к химическому анализу вопросы метрологического обеспечения представлены в работе [9].

Рассмотрим перечисленные выше требования по метрологическому обеспечению химического анализа более подробно.

Средства измерений. Под *средством измерений* понимают техническое средство, предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящее и (или) хранящее единицу физической величины, размер которой принимают неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени.

В аккредитованных испытательных лабораториях должны использовать средства измерений, разрешенные к использованию, т. е. прошедшие государственные испытания, утвержденные как тип средств измерений, внесенные в государственный реестр и своевременно поверенные.

Согласно ПР 50.2.104–2009 утверждение типа средств измерений проводится в целях обеспечения единства измерений, постановки на производство и выпуска в обращение средств измерений, соответствующих требованиям, установленным в нормативных документах. Утверждение типа средства измерения необходимо для новых марок (типов) средств измерений, предназначенных для выпуска с производства или ввоза по импорту. Указанная процедура предусматривает обязательные испытания средств измерений, принятие решения об утверждении типа, его государственную регистрацию, выдачу свидетельства об утверждении типа. Только после прохождения этих процедур средство измерений считают допущенным к применению в аккредитованной лаборатории.

Все средства измерений в аккредитованной лаборатории подлежат периодической поверке согласно ежегодному графику поверок, согласованному в установленном порядке

Испытательное оборудование. Основной документ – ГОСТ Р 8.568–97 «ГСИ. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения».

Испытательное оборудование – это средство испытаний, представляющее собой техническое устройство для воспроизведения условий испытаний. Другими словами, это – оборудование, устройства, использо-

вание которых влияет на результаты измерений и анализа. В аккредитованной лаборатории такое оборудование должно быть аттестовано.

Основная цель аттестации испытательного оборудования – подтверждение возможности воспроизведения условий испытаний в пределах допускаемых отклонений и установление пригодности использования испытательного оборудования в соответствии с его назначением.

При вводе в эксплуатацию испытательное оборудование подвергают первичной аттестации. *Первичная аттестация испытательного оборудования* заключается в экспертизе эксплуатационной и проектной документации (при наличии последней), на основании которой выполнена установка испытательного оборудования, в экспериментальном определении технических характеристик и подтверждении пригодности использования этого оборудования. Первичную аттестацию испытательного оборудования проводят в соответствии с действующими нормативными документами на методики аттестации определенного вида испытательного оборудования и (или) по программам и методикам аттестации.

В процессе эксплуатации испытательное оборудование подвергают периодической аттестации через интервалы времени, установленные в эксплуатационной документации на испытательное оборудование или при его первичной аттестации. *Периодическую аттестацию испытательного оборудования* в процессе его эксплуатации проводят в объеме, необходимом для подтверждения соответствия характеристик испытательного оборудования требованиям нормативных документов на методики испытаний и эксплуатационных документов на оборудование и пригодности его к дальнейшему использованию. Номенклатуру проверяемых характеристик испытательного оборудования и объем операций при его периодической аттестации устанавливают при первичной аттестации оборудования.

Стандартные образцы. Основной нормативный документ – ГОСТ 8.315–97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения».

Стандартный образец – это средство измерения в виде вещества (материала), состав или свойство которого установлены при аттестации. Стандартные образцы относятся к средствам измерения, причем это расходуемое средство измерения [13].

Стандартные образцы предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений:

- для поверки, калибровки, градуировки средств измерений, а также для контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа средств измерений;
- метрологической аттестации методик измерений;
- контроля характеристик погрешностей методик измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а также для других видов метрологического контроля.

По уровню признания и области применения стандартные образцы подразделяют на следующие категории:

- межгосударственные;
- государственные;
- отраслевые;
- стандартные образцы организаций (предприятий) — юридических лиц.

В документации на стандартные образцы конкретных типов указывают следующие метрологические характеристики:

- значение аттестуемой характеристики стандартного образца;
- погрешность аттестованного значения стандартного образца;
- погрешность, обусловленная неоднородностью материала стандартного образца (при необходимости);
- срок годности экземпляра стандартного образца.

Государственные стандартные образцы (ГСО), утверждаемые национальным органом по метрологии, вносят в Государственный реестр утвержденных типов государственных стандартных образцов. Испытания по утверждению типа стандартных образцов проводят в соответствии с ПР 50.2.104–2009.

Область применения стандартных образцов различных категорий распространяется:

- *для межгосударственных стандартных образцов* – на все отрасли народного хозяйства стран, присоединившихся к признанию стандартных образцов, если в процессе признания не были оговорены какие-либо ограничения;
- *государственных стандартных образцов* – на все отрасли народного хозяйства страны, утвердившей тип государственных стандартных образцов, включая сферы, на которые распространяется государственный метрологический контроль и надзор;
- *отраслевых стандартных образцов* – на организации и предприятия, относящиеся к соответствующей отрасли, ведомству или объединению юридических лиц, утвердивших отраслевые стандартные образцы, за исключением видов работ, на которые распространяется государственный метрологический надзор и контроль;
- *стандартных образцов предприятий (организаций)* – на подразделения и службы предприятия или организации, утвердивших стандартные образцы, за исключением видов работ, на которые распространяется государственный метрологический надзор и контроль.

Следует обратить внимание на то, что в аккредитованной лаборатории должны использовать стандартные образцы категорий не ниже государственных. Между тем ГОСТ Р ИСО 5725–2002 не запрещает для ряда работ использование образцов с аттестованными значениями кон-

центраций, в том числе отраслевых стандартных образцов, стандартных образцов предприятий (организаций) и аттестованных смесей.

Аттестованные смеси. В аккредитованных лабораториях часто возникает необходимость приготовления и использования при проведении различных работ аттестованных смесей. Основным нормативным документом при рассмотрении этого вопроса являются РМГ 60–2003 «Смеси аттестованные. Общие требования».

Аттестованная смесь – это смесь двух и более веществ (материалов), приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси.

Аттестованные смеси разрабатывают и допускают к применению в случаях, если создание стандартных образцов соответствующих типов затруднено (из-за низкой временной стабильности состава материала аттестованной смеси) или экономически не оправдано.

Аттестованные смеси предназначены для метрологического обеспечения измерений содержания компонентов веществ (материалов) путем их применения:

- при контроле метрологических характеристик средств измерения;
- калибровке, градуировке средств измерения;
- оценке значений метрологических характеристик методик выполнения измерений при их аттестации;
- выполнении измерений методом сравнения;
- контроле погрешности измерений по аттестованным методикам выполнения измерений.

Метрологическими характеристиками аттестованной смеси являются аттестованные значения аттестованной смеси и погрешности аттестованного значения аттестованной смеси.

В аккредитованной лаборатории рекомендуется вести журнал приготовления аттестованных смесей. В нем указывают дату, концентрацию аттестованной смеси, погрешность приготовления и срок действия аттестованной смеси.

Методики измерений. Основной документ – ГОСТ Р 8.563–2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

Методика измерений – это совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа с установленной погрешностью (неопределенностью).

В аккредитованной лаборатории должны использовать стандартизованные или аттестованные методики измерений. Аттестованные методики снабжают свидетельством об аттестации, которое выдают юридические лица, аккредитованные в установленном порядке на право аттестации методик измерений.

В свидетельстве должны быть указаны основные метрологические характеристики методики. Это – приписанные характеристики погрешности методики с учетом ГОСТ Р 8.563–2009, МИ 1317–2004, РМГ 61–2003, ГОСТ Р ИСО 5725–2002, «Руководство по выражению неопределенности измерения» и др. Рекомендуется указывать также алгоритмы и нормативы оперативного контроля. В свидетельстве на методику анализа приводят также нормы погрешности.

Более подробно материал по методикам измерений и приписанным характеристикам погрешности рассмотрен в разд. 1.4.

Внутрилабораторный контроль (ВЛК). Все перечисленные выше требования метрологического обеспечения лаборатории являются его отдельными элементами и полностью не могут гарантировать получение достоверных, точных и воспроизводимых результатов количественного химического анализа. Такую гарантию дает правильно организованный ВЛК, который в свою очередь является элементом системы контроля и управления качеством результатов анализа в лаборатории, направленным на экспериментальное подтверждение достоверности результатов анализа в рамках одной лаборатории.

Внутрилабораторный контроль складывается из ряда составляющих.

1. Проверка приемлемости результатов анализа рабочих проб, которую проводит лаборант с каждой рабочей пробой «вручную» или автоматически при использовании информационной системы.
2. Оперативный контроль процедуры анализа, который осуществляется лаборантом по определенному плану, а также в случае отклонений от нормального хода процесса, в том числе по причине ввода приборов после ремонта и поверки, смены партии реактивов, использования медианы в качестве результата рабочей пробы и др.
3. Контроль стабильности результатов анализа, который организуется аналитиком, ответственным в лаборатории за качество результатов анализа (за ВЛК). Для контроля стабильности результатов анализа рабочих проб, выполняемого по определенной методике, проводят контрольные определения в соответствии с выбранным алгоритмом контроля.

В аккредитованной испытательной лаборатории должен быть назначен ответственный за контроль качества выполнения анализов (за ВЛК). Ответственный за ВЛК выясняет причины получения неприемлемых результатов рабочих проб, контролирует ведение лаборантами журналов оперативного контроля; составляет график ВЛК в лаборатории и является ответственным за его исполнение: формирует контрольные процедуры, готовит и раздает шифрованные пробы, получает результат контрольной процедуры, строит контрольные карты, подводит итоги по каждой серии контрольных процедур. По результатам контроля стабильности могут быть назначены показатели качества результатов анализа при реализации методик анализа в лаборатории на новый период. По истечении определенного времени (месяц, квартал, год) необходимо проводить анализ и вносить коррективы.

Внутрилабораторный контроль обеспечивает лаборатории доверие к результатам, дает возможность подтвердить компетентность лаборатории перед внешними контролирующими организациями и перед потребителями (заказчиками) продукции. Внутрилабораторный контроль позволяет выявить отклонения от нормального функционирования в других элементах метрологического обеспечения количественного химического анализа и подводит итог всей деятельности лаборатории, направленной на обеспечение качества результатов анализа.

Более подробно вопросы организации ВЛК в аккредитованной лаборатории рассмотрены в разд. 1.7 и гл. 2.

1.3. Количественный химический анализ и аналитический контроль

1.3.1. Основные термины и определения

Рассмотрим некоторые термины и определения, сформулированные в нормативном документе ГОСТ Р 52361–2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения».

Аналитический контроль – определение химического состава, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям при их наличии.

Примечание 1. Аналитический контроль может быть частью других видов контроля, например экологического, санитарного и т. д.

Примечание 2. Примеры объектов аналитического контроля: партия минерального и вторичного сырья, химического продукта, материала, образец грунта, питьевая вода, воздух рабочей зоны, изделие из ювелирного сплава, товарная нефть из резервуара.

Аналитическая лаборатория – организация (или структурное подразделение организации), выполняющая аналитические работы в области исследования веществ и материалов.

Методика аналитического контроля (объекта) – документированная совокупность операций и правил проведения аналитического контроля конкретных объектов.

Примечание. Методика аналитического контроля объекта может быть представлена в виде совокупности нескольких документов: методики отбора проб, методики подготовки проб, методики химического анализа, методики испытаний, методики выполнения измерений, методики исследования структуры, методики определения свойств, правила приемки и т. п.

Отбор пробы вещества или материала (объекта аналитического контроля) – отделение части вещества (материала) объекта аналитического контроля в целях формирования пробы для последующего определения его состава, структуры и (или) свойств.

Проба вещества или материала (объекта аналитического контроля) – часть вещества (материала) объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и (или) исследования его структуры и (или) определения

свойств, отражающая его химический состав и (или) структуру и (или) свойства.

Примечание 1. В зависимости от способа получения различают следующие виды проб: разовая, точечная (единичная, частная), мгновенная, суточная и т. п.

Примечание 2. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: исходная, промежуточная, объединенная, средняя, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др.

Примечание 3. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: контрольная, рабочая, резервная, арбитражная и др.

Подготовка пробы вещества или материала (объекта аналитического контроля) – совокупность процедур, проводимых в целях подготовки пробы вещества (материала) объекта аналитического контроля к определению ее состава и (или) структуры и (или) свойств.

Примечание. Процедура подготовки пробы вещества или материала обычно включает две стадии – предварительную и окончательную.

Аналит – компонент, искомый или определяемый в пробе вещества (или материала) объекта аналитического контроля.

Количественный анализ вещества или материала (объекта аналитического контроля) – экспериментальное определение содержания одного или нескольких аналитов в веществе (материале) объекта аналитического контроля.

Примечание. Количественный анализ вещества или материала рассматривают как специфический вид измерений.

Принцип анализа вещества или материала (объекта аналитического контроля) – физическое явление или эффект, положенный в основу метода анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля.

Метод анализа вещества или материала (объекта аналитического контроля) – способ получения информации о химическом составе вещества (материала) объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества (материала).

Примечание. Примеры методов анализа вещества (материала): фотометрический, титриметрический, гравиметрический, масс-спектрометрический, потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, хроматографический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, активационный, иммуноферментный, метод изотопного разбавления и др.

Методика анализа вещества или материала (объекта аналитического контроля) – документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля с установленными характеристиками погрешности или неопределенностью.

Единичное определение – однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

Параллельные определения – серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.

Аналитический сигнал – сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

Градуировка в химическом анализе вещества или материала (объекта аналитического контроля) – экспериментальное установление градуировочной характеристики в химическом анализе вещества или материала (объекта аналитического контроля). Градуировочную характеристику выражают в виде формулы, графика или таблицы.

Градуировочный образец – образец сравнения (или набор таких образцов), используемый для градуировки в химическом анализе вещества или материала объекта аналитического контроля.

Чувствительность (в анализе вещества или материала) – значение первой производной градуировочной характеристики при данном содержании аналита.

Примечание. Для линейной градуировочной характеристики чувствительность выражают значением тангенса угла наклона градуировочной прямой.

Предел обнаружения (аналита) – наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью.

Примечание. Пределом обнаружения обычно считают содержание аналита, равное сумме результата холостого опыта и его стандартного отклонения, умноженного на коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности.

Предел определения (аналита) – наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.

Диапазон определяемого содержания (аналита) – область значений содержания аналита в пробе вещества (материала) объекта аналитического контроля, которые могут быть определены по данной методике анализа вещества (материала).

Верхняя (нижняя) граница диапазона определяемого содержания (аналита) – максимальное (минимальное) значение содержания аналита в пробе вещества (материала) объекта аналитического контроля, которое может быть определено по данной методике анализа вещества (материала).

Результат анализа пробы вещества или материала (объекта аналитического контроля) – информация о химическом составе пробы вещества (материала) объекта аналитического контроля, полученная в ходе анализа вещества (материала).

Примечание 1. Если результат анализа вещества (материала) является количественным, то он может быть представлен как результат единичного определения или среднее значение результатов параллельных определений (среднее арифметическое значение, медиана).

Примечание 2. Если результат анализа вещества (материала) не является количественным, то он может быть выражен в виде заключения о наличии (отсутствии) аналита относительно некоего порогового значения или в виде словесного описания («следы», «положительная реакция», «отсутствие», «не обнаружено» и т. п.).

Результат аналитического контроля (объекта) – заключение о соответствии или несоответствии объекта аналитического контроля установленным требованиям к его химическому составу, структуре, свойствам, представленное в виде документа.

Предельная погрешность результатов анализа вещества или материала (объекта аналитического контроля) – наибольшее допускаемое значение погрешности или характеристики погрешности результатов анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля, указанное в нормативном документе.

Протокол анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля – документ, содержащий результат(ы) анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля и информацию, необходимую для правильного и однозначного понимания этих результатов. Протокол анализа может быть выполнен на любом носителе (бумажном, электронном, магнитном и т. д.).

1.3.2. Особенности количественного химического анализа

Количественный химический анализ состоит, как правило, из стадий, приведенных на рис. 1.2.

Методики количественного химического анализа отличаются от других методов измерений (физических, электрических и т. д.) рядом особенностей.

1. Химический анализ – часто разрушающий метод анализа.
2. Пробу, как правило, переводят в другое агрегатное состояние, например в раствор, в котором определяют содержание компонента (аналита) или компонентов.
3. Требуется дополнительная стадия подготовки пробы (в большинстве методов анализа) для разрушения матрицы пробы, для устранения влияния мешающих компонентов, для разбавления или концентрирования пробы и т. д.
4. В стадии отбора и подготовки пробы включают и стадии гомогенизации, и стадии предварительной подготовки представительной аналитической пробы. Проба должна быть представительная, чтобы по анализу пробы можно было судить о всей партии в целом.

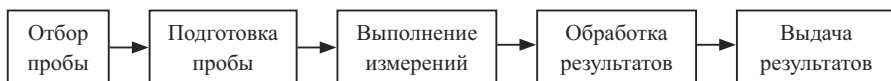


Рис. 1.2. Основные стадии количественного химического анализа

5. Погрешности стадии отбора и стадии подготовки пробы намного больше, чем погрешности измерения аналитического сигнала. Если всю погрешность принять за 100%, то на стадию отбора пробы приходится 40–70%, на стадию подготовки пробы – 20–40%, на стадию выполнения измерений – 5–10%.

Перечисленные особенности вносят коррективы в метрологическое обеспечение анализа, в частности в метрологические характеристики методик измерений, которые рассмотрены в разд. 1.4.

1.4. Метрологические характеристики в аналитическом контроле

1.4.1. Основные термины и определения

Рассмотрим некоторые термины и определения, сформулированные в ГОСТ Р 8.563–2009, ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 76–2004, относящиеся к метрологическим характеристикам методик и результатов аналитического контроля.

Методика измерений – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленной погрешностью (неопределенностью).

Точность – степень близости результата измерений к принятому опорному значению.

Принятое опорное значение – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения; оно получено:

- как теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;
- приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации;
- согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы;
- математическое ожидание (общее среднее значение) заданной совокупности результатов измерений в условиях отсутствия необходимых эталонов, обеспечивающих воспроизведение, хранение и передачу соответствующих значений измеряемых величин (истинных, или действительных, значений измеряемых величин, выраженных в узаконенных единицах).

Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению.

Систематическая погрешность – разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным (или в его отсутствие – принятым опорным) значением.

Систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретного метода измерений (конкретной методики измерений) – разность между математическим ожиданием результатов измерений (или результатов испытаний) в отдельной лаборатории и истинным (или в его отсутствие – принятым опорным) значением измеряемой характеристики.

Систематическая погрешность метода измерений – разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных во всех лабораториях, применяющих данный метод, и истинным (или в его отсутствие – принятым опорным значением) измеряемой характеристики.

Лабораторная составляющая систематической погрешности – разность между систематической погрешностью лаборатории при реализации конкретной методики измерений и систематической погрешностью методики измерений.

Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Повторяемость – прецизионность в условиях повторяемости.

Условия повторяемости (сходимости) – условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получает одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, один и тот же оператор, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Повторяемость (сходимость) результатов измерений – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в условиях повторяемости – одним и тем же методом на идентичных объектах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Среднеквадратическое отклонение повторяемости – среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (является мерой рассеяния результатов измерений в условиях повторяемости).

Предел повторяемости – значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений, полученными в условиях повторяемости.

Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости.

Условия воспроизводимости – условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

Воспроизводимость результатов измерений – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости – одним и тем же методом на идентичных объектах, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости – среднеквадратическое отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости (является мерой рассеяния результатов измерений в условиях воспроизводимости).

Предел воспроизводимости – значение, которое с доверительной вероятностью 95% не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений, полученными в условиях воспроизводимости.

Внутрилабораторная прецизионность – прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации различных факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т. п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

Наблюдаемое значение – значение характеристики, полученное в результате единичного наблюдения.

Результат измерений – значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

Некоторые из перечисленных выше понятий и определений рассмотрены более подробно в других подразделах настоящего руководства.

1.4.2. Погрешность и неопределенность результатов измерений и причины их возникновения

В последнее время наряду с термином «погрешность» используют понятие «неопределенность» измерений [14–20]. Эти понятия широко обсуждались в кругу метрологов, поскольку есть приверженцы применения как первого, так и второго.

Согласно РМГ 43–2001 *неопределенность* (измерения) – параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые достаточно обоснованно могли бы быть приписаны измеряемой величине. Согласно РМГ 29–99 *погрешность* (измерения) – отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины. Эти два разных понятия нужно правильно применять в соответствии с их определениями.

Устанавливаемые по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 показатели погрешности точности (правильности и прецизионности) выражают *точность в статистическом смысле*, т. е. близость полученных в оценочном эксперименте результатов измерений к принятому в этом эксперименте опорному значению. Неопределенность измерений выражает *точность в метрологическом смысле* – как близость результата к неизвестному истинному значению [19]. Хотя интерпретации этих понятий принципиально отличаются, алгоритмы и результаты оценок погрешности и неопределенности весьма близки [20].

Методами оценивания неопределенности являются оценка по типу А и оценка по типу Б. Метод оценивания неопределенности путем статистического анализа рядов наблюдений представляет собой *оценку по типу А*. Метод оценивания неопределенности иным способом, чем статистический анализ рядов, представляет собой *оценку по типу Б*.

Различают «стандартную неопределенность результата измерений» и «расширенную неопределенность».

Стандартная неопределенность результата измерений равна положительному корню квадратному суммы членов, являющихся дисперсиями. По физическому смыслу это – среднее квадратическое отклонение.

Величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого можно ожидать нахождение большей части значений, которые могут быть приписаны измеряемой величине, представляет собой *расширенную неопределенность*. В этом случае результат измерений представляют с использованием расширенной неопределенности, вычисленной с применением коэффициента охвата равного двум, что дает уровень достоверности 95%.

Из приведенных понятий и определений следует, что расширенная неопределенность, по сути, является приписанной характеристикой погрешности методики анализа [20].

Погрешности обычно классифицируют по различным признакам:

- в зависимости от особенностей поведения при повторных измерениях погрешности разделяют на случайные и систематические;
- в зависимости от вида оценивания разделяют погрешности, оцениваемые статистическими и нестатистическими методами;
- в зависимости от причин возникновения рассматривают методические, инструментальные и субъективные погрешности.

Рассмотрим типичные составляющие погрешностей измерений.

1. *Методические составляющие погрешностей измерений*, среди которых можно выделить:

- неадекватность контролируемому объекту модели, параметры которой принимают в качестве измеряемых величин;
- отклонения от принятых значений аргументов функции, связывающей измеряемую величину с величиной на “входе” средства измерений;
- отклонения от принятых значений разницы между значениями измеряемой величины на входе средства измерений и в точке отбора;
- погрешность из-за эффектов квантования;
- отличие алгоритма вычислений от функции, строго связывающей результаты наблюдений с измеряемой величиной;
- погрешности, возникающие при отборе и приготовлении проб;
- погрешности, вызываемые мешающим влиянием факторов пробы (мешающие компоненты пробы, дисперсность, пористость и т. п.).

2. *Инструментальные составляющие погрешности измерений*:

- основные погрешности и дополнительные статистические погрешности средств измерений, вызываемые медленно меняющимися внешними влияющими величинами;
- погрешности, вызываемые ограниченной разрешающей способностью средств измерений;
- динамические погрешности средств измерений (погрешности, вызываемые инерционными свойствами средств измерений);

- погрешности, вызываемые взаимодействием средства измерений с объектом измерений и подключаемыми на его вход или выход средствами измерений;
- погрешности передачи измерительной информации.

3. *Погрешности, вносимые оператором (субъективные погрешности):*

- погрешности считывания значений измеряемой величины со шкал и диаграмм;
- погрешности обработки диаграмм без применения технического средства (при усреднении, суммировании измеренных значений и т. п.);
- погрешности, вызванные воздействием оператора на объект и средства измерений (искажения температурного поля, механические воздействия).

В соответствии с «Руководством по выражению неопределенностей в количественных измерениях» [17] в целях обнаружения возможных источников погрешности или неопределенности в какой-либо аналитической процедуре полезно разбить анализ на ряд общих стадий:

- пробоотбор;
- приготовление проб;
- введение аттестованных стандартных образцов в измерительную систему;
- градуировка прибора;
- анализ (получение экспериментальных данных);
- обработка результатов;
- представление результатов;
- интерпретация результатов.

Каждый из этих этапов далее может быть разбит на составляющие, отвечающие вкладам в погрешность или неопределенность.

1. *Пробоотбор:*

- оценка однородности;
- выяснение, требуется ли несколько проб из разных частей партии;
- определение, находится ли материал в статическом состоянии или в потоке;
- оценка физического состояния (твердое вещество, жидкость или газ) материала;
- выяснение влияния температуры, давления;
- определение, оказывает ли влияние процесс пробоотбора на состав (например, различная адсорбция в системе пробоотбора).

2. *Приготовление пробы:*

- процедура для обеспечения представительности пробы;
- растворение;
- экстрагирование;
- загрязнение;
- химические процессы;
- погрешности при разбавлении;
- концентрирование;
- контроль влияния формы существования компонента.

3. *Введение аттестованных стандартных образцов в измерительную систему:*

- перегрузка в автоматизированных анализаторах;
- погрешности аттестованных стандартных образцов;
- соответствие стандартных образцов и анализируемой пробы.

4. *Градуировка прибора:*

- погрешности градуировки прибора при использовании аттестованных стандартных образцов;
- соответствие анализируемой пробы и вещества для градуировки.

5. *Анализ:*

- влияние оператора (например, дальтонизм, параллакс), другие систематические погрешности;
- исключение загрязнения пробы и перекрестного загрязнения;
- чистота реактивов;
- установка параметров на приборе.

6. *Обработка результатов:*

- усреднение;
- контроль за округлением и отбрасыванием «лишних» цифр;
- статистика;
- алгоритмы обработки (подбор модели; например, метод наименьших квадратов);
- арифметические ошибки.

7. *Представление результатов:*

- окончательный результат;
- оценка неопределенности или погрешности;
- доверительный уровень.

8. *Интерпретация результатов:*

- в отношении пределов (границ);
- соответствие требованиям нормативной документации;
- пригодность для конкретной цели.

Существуют также дополнительные виды погрешности (неопределенности), к которым можно отнести:

- погрешность в результате замены истинного значения величины ее отображением (лучшим или худшим) в виде действительного или принятого опорного значения;
- погрешности из-за особенностей примененного метода измерений;
- приближения, принятые для воспроизведения величины в случае косвенных, совокупных и совместных измерений;
- применяемое средство измерения, его несовершенство, включающее искажение характеристик признаков измеряемой величины, поступающей на вход средства измерений, в процессе выполняемых измерительных преобразований;
- средство измерения в зависимости от точности принятых при его конструктивной реализации решений, адекватных процессу измерения физических величин, являющихся источником инструментальных погрешностей;
- источником погрешности измерения, иногда достаточно грубой, может явиться квалификация оператора, его подготовленность к выполнению измерений, а иногда и невнимательность.

Все виды погрешностей должны быть учтены, а сами погрешности по возможности исключены при разработке методики анализа. Если нет возможности исключить какую-либо составляющую погрешности, то ее учитывают при оценке характеристики общей погрешности методики анализа.

1.4.3. Характеристики погрешности методики

Согласно ГОСТ Р ИСО 5725–2002 существует разделение понятий показателей точности (погрешности) для методики (метода) и для результатов измерений. Показатели точности методики (метода) – это приписанные характеристики погрешности методики. Приписанная характеристика погрешности результата анализа – установленная характеристика погрешности любого результата анализа, полученного при соблюдении требований и правил данной методики анализа.

Разработчики методики указывают значения этих показателей в свидетельстве об ее аттестации. Их получают, как правило, путем проведения межлабораторного эксперимента с участием нескольких лабораторий с использованием образцов для оценивания. Схема получения результатов анализа (измерений) при проведении такого эксперимента представлена на рис. 1.3. Используются следующие обозначения: X_{LN} – результаты

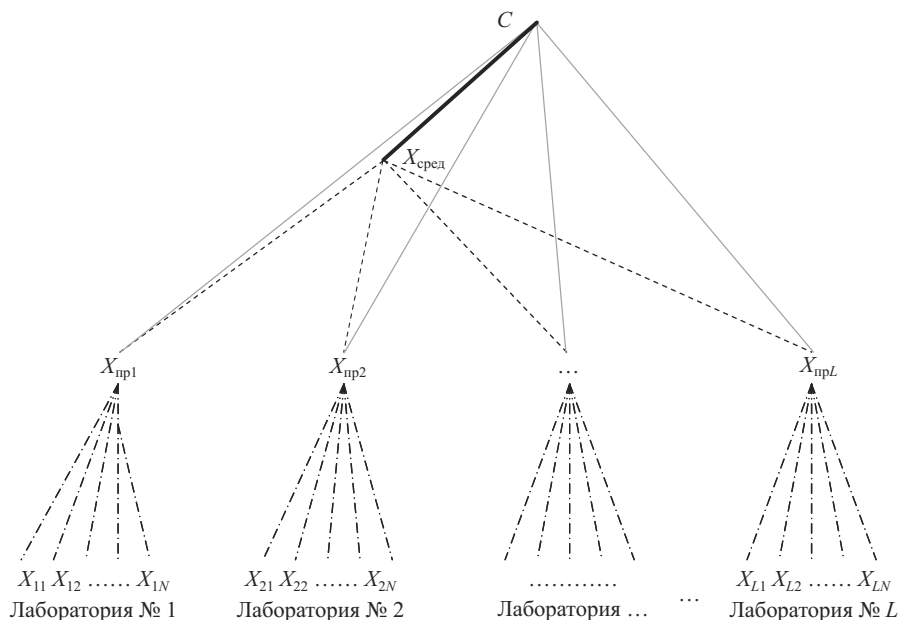


Рис. 1.3. Схема получения результатов анализа одного образца в разных лабораториях при разработке методики измерений

единичных измерений (анализа) одного образца (пробы), полученного в каждой (L) лаборатории в условиях (N) повторяемости; $X_{\text{пр}L}$ – среднее значение результата измерения образца (пробы) для одной лаборатории (L); $X_{\text{сред}}$ – среднее из средних результатов измерений для всех лабораторий; C – принятое опорное значение, т. е. аттестованное значение концентрации компонента в образце для оценивания.

Рассмотрим вектора (на примере результатов, полученных в одной лаборатории). Эти вектора объясняют графически некоторые определения, приведенные в разд. 1.4.1.

Вектор $X_{\text{сред}}C$ характеризует *систематическую погрешность методики (метода) измерений*. Это – разность между математическим ожиданием результатов анализов, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику, и принятым опорным значением.

Вектор $X_{\text{пр}1}C$ характеризует *правильность* или *систематическую погрешность* первой лаборатории; вектор $X_{\text{пр}2}C$ – второй лаборатории и т. д.

Вектор $X_{\text{пр}1}X_{\text{сред}}$ показывает *лабораторную составляющую систематической погрешности*. Это, с одной стороны, разность между математическим ожиданием результатов анализа, полученных в отдельной лаборатории, и математическим ожиданием результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику; с другой стороны – это разность между систематической погрешностью лаборатории и систематической погрешностью методики анализа.

Результаты в каждой L -й лаборатории получены в условиях повторяемости, поэтому разброс параллельных результатов вокруг их среднего характеризует *повторяемость методики* (описывается векторами $X_{11}X_{\text{пр1}}$, $X_{12}X_{\text{пр1}}$, ..., $X_{1N}X_{\text{пр1}}$) для каждой лаборатории. Эти вектора характеризуют случайную погрешность применительно к результатам анализа, полученным в условиях повторяемости (повторяемость).

Воспроизводимость методики, т. е. случайная погрешность применительно к условиям воспроизводимости, показывает разброс результатов всех лабораторий вокруг среднего из средних (вектор $X_{11}X_{\text{сред}}$). Как видно из схемы, воспроизводимость складывается из повторяемости и лабораторной составляющей систематической погрешности. По вектору это – разность между результатом конкретного единичного анализа и математическим ожиданием результата, полученного во всех лабораториях.

Точность формируется за счет воспроизводимости (случайной погрешности) и правильности (систематической погрешности) методики. Вектор $X_{11}C$ характеризует точность методики. Он показывает близость каждого результата к принятому опорному значению.

Таким образом, к *показателям качества методики*, или к *характеристикам погрешности методики* относятся точность, правильность, повторяемость, воспроизводимость. Эти показатели рассматривают и оценивают при разработке и аттестации методик анализа. Оценивание характеристик погрешности по межлабораторному эксперименту проводят согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 61–2003. В документах на методики анализа представляют количественные характеристики в качестве приписанных характеристик погрешности. Приписанные характеристики погрешности методики являются гарантированными характеристиками. Это означает, что разработчики методики гарантируют, что любой оператор, работая строго по документу на данную методику, будет получать результаты анализа с погрешностью, не превышающей приписанную или гарантированную.

Связь качественных и количественных характеристик, а также форма их представления приведена в РМГ 61–2003 и представлена в табл. 1.1. Следует отметить, что в настоящем издании авторы ограничились рассмотрением методик анализа только с «симметричными» метрологическими характеристиками.

Следует отметить, что *предел повторяемости* – это допускаемое (для принятой вероятности) абсолютное расхождение между результатами параллельных анализов, полученных в условиях повторяемости. До введения в действие ГОСТ Р ИСО 5725–2002 под *пределом повторяемости* понимали норматив контроля сходимости (d).

Предел воспроизводимости – допускаемое для принятой вероятности абсолютное расхождение между результатами, полученными в двух разных лабораториях. Ранее в качестве предела воспроизводимости использовали норматив контроля воспроизводимости (D) как для разных лабораторий, так и для разных условий в одной лаборатории. В настоящее время термин «предел воспроизводимости», так же как и термин «воспроизводимость», относится только к результатам, полученным в разных лабораториях.

Таблица 1.1. Номенклатура качественных и количественных характеристик методик анализа. Формы представления приписанных характеристик погрешности и ее составляющих

Качественная характеристика	Количественная характеристика	Форма представления
Точность методики	Показатель точности или приписанная характеристика погрешности методики анализа	<ol style="list-style-type: none"> Точечная оценка: σ_{Δ_c} – СКО погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, где применяется методика. Интервальная оценка при $P = 0,95$: $\pm \Delta$ – приписанная характеристика погрешности методики анализа (границы интервала, в котором находится погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных по методике, с принятой доверительной вероятностью P); $\pm \Delta = z\sigma_{\Delta}$, где $z = 2$ (1,96) – квантиль распределения
Правильность методики	Показатель правильно-сти или приписанная характеристика систематической погрешности методики анализа	<ol style="list-style-type: none"> Точечная оценка в виде θ, σ_{Δ_c}: θ – математическое ожидание систематической погрешности методики анализа; σ_{Δ_c} – СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа. Интервальная оценка: $\pm \Delta_c$ – систематическая погрешность методики анализа; $\pm \Delta_c = z\sigma_{\Delta_c}$, где $z = 2$ (1,96) – квантиль распределения
Повторяемость методики	Показатель повторяемости или приписанная характеристика случайной погрешности методики анализа в условиях повторяемости	<ol style="list-style-type: none"> Точечная оценка: σ_r – СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости. Интервальная оценка: r_n – предел повторяемости, зависящий от числа результатов n параллельных определений; $r_n = Q(0,95; n) \cdot \sigma_r$, где коэффициент $Q(0,95; n)$ при числе параллельных определений $n = 2$ равен 2,8 (2,77)
Воспроизводимость методики	Показатель воспроизводимости или приписанная характеристика случайной погрешности методики анализа в условиях воспроизводимости	<ol style="list-style-type: none"> Точечная оценка: σ_R – СКО результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости. Интервальная оценка: R – предел воспроизводимости (для двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях); $R = 2,8\sigma_R$

Для одной лаборатории используют термин «предел внутрилабораторной прецизионности».

ГОСТ Р ИСО 5725–2002 позволяет рассчитывать показатели повторяемости, воспроизводимости и правильности методики анализа. В этом документе приведены схемы для стандартных методов (стандартизованных методик) и для альтернативных методов. Недостатком ГОСТ Р ИСО 5725–2002, на наш взгляд, является то, что в нем не приведены формулы для расчета характеристик общей погрешности из составляющих, а также то, что используется только один алгоритм оценивания составляющих показателей точности – это метод с использованием стандартных образцов.

В Российской Федерации с учетом возможностей и накопленного опыта по оцениванию характеристик погрешности Уральским научно-исследовательским институтом метрологии подготовлен документ МИ 2336–2002, на основе которого разработаны межгосударственные рекомендации РМГ 61–2003, которые дополняют ГОСТ Р ИСО 5725–2002. В них приведены методы оценивания показателей точности исходя из значений показателей воспроизводимости и правильности методики. Кроме того, дополнительно к методу с использованием образцов для оценивания предлагают другие алгоритмы: с использованием метода добавок, с использованием метода разбавления, с использованием метода разбавления и метода добавок, с использованием другой аттестованной методики и т. д.

Альтернативным подходом к оцениванию неопределенности результатов вместо характеристик погрешностей являются положения, представленные в документах «Руководство по выражению неопределенности измерения» и «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» [17, 18].

1.4.4. Характеристики погрешности результатов анализа

Каждая конкретная лаборатория имеет свой персонал с определенным опытом работы и свое оборудование. Поэтому нельзя говорить об одинаковом качестве полученных результатов определений (измерений, анализов) в различных лабораториях.

ГОСТ Р ИСО 5725–2002 предполагает, что характеристики погрешности результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории должны быть установлены, т. е. оценены, при внедрении или постановке конкретной методики в данной лаборатории. И эти характеристики называют *показателями качества (точности) результатов анализа* (измерений). Их оценивают в лаборатории расчетным способом или путем проведения внутрилабораторного эксперимента при постановке новой методики в лаборатории с участием нескольких сотрудников лаборатории с варьированием различных факторов (время, приборы, реактивы и т. д.).

Схема получения результатов измерений (анализа) при проведении такого эксперимента с использованием одного стандартного образца приведена на рис. 1.4, где C – аттестованное значение концентрации компонента в стандартном образце.

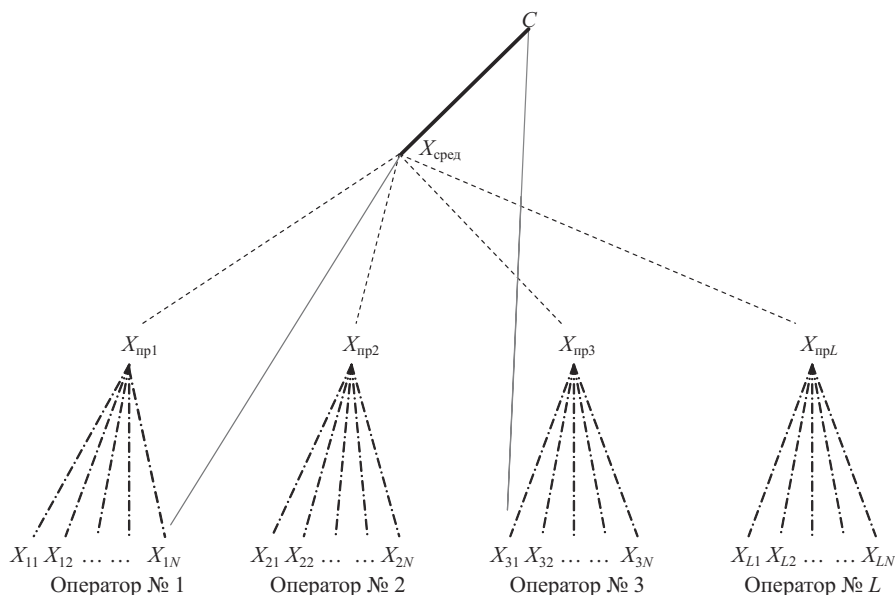


Рис. 1.4. Схема получения результатов анализа при внедрении методики в лаборатории

Отрезок $X_{11}X_{\text{пр1}}$ характеризует меру разброса вокруг среднего (*повторяемость*) результата, полученного в лаборатории каждым оператором в условиях повторяемости.

Отрезок $X_{11}X_{\text{сред}}$ показывает, как каждый результат единичного определения «разбросан» вокруг среднего из средних (*внутрилабораторная прецизионность*). Внутрилабораторная прецизионность складывается из повторяемости и лабораторной составляющей систематической погрешности.

Отрезок $X_{\text{пр1}}X_{\text{сред}}$ характеризует *лабораторную составляющую систематической погрешности*.

Отрезок $X_{\text{сред}}C$ показывает *правильность результатов*, т. е. степень близости среднего из средних результатов анализа к принятому опорному значению. Правильность и внутрилабораторная прецизионность – составляющие *показателя точности*. Отрезок $X_{31}C$ характеризует *точность результатов анализа* (измерений).

Связь качественных и количественных характеристик результатов анализа согласно РМГ 76–2004 приведена в табл. 1.2.

Если число параллельных определений по методике равно двум, то нижний индекс n в пределе повторяемости не указывают: $r_L = 2,8\sigma_{r,L}$; часто принимают, что $r = r_L$.

Показатели качества результатов анализа должны быть оценены в каждой лаборатории при внедрении новой методики для подтверждения того, что условия лаборатории соответствуют требованиям документа на методику. Если при реализации методики в лаборатории оцененные значения по-

Таблица 1.2. Номенклатура качественных и количественных характеристик результатов анализа. Представление характеристик погрешности и ее составляющих

Качественная характеристика результата анализа	Количественная характеристика результата анализа	Представление характеристики результата анализа
Точность результата анализа	Показатель точности или характеристика погрешности результата анализа	<ol style="list-style-type: none"> 1. Точечная оценка: $\sigma_{\Delta_{\text{л}}}$ – СКО погрешности результатов анализа. 2. Интервальная оценка при $P = 0,95$: $\pm \Delta_{\text{л}}$ – характеристика погрешности результата анализа (границы интервала, в котором находится погрешность с принятой доверительной вероятностью P); $\pm \Delta_{\text{л}} = z \sigma_{\Delta_{\text{л}}}$, где $z = 2$ (1,96) – квантиль распределения
Правильность результата анализа	Показатель правильности или характеристика систематической погрешности результата анализа	<ol style="list-style-type: none"> 1. Точечная оценка в виде: θ, $\sigma_{\Delta_{\text{с,л}}}$, где θ – математическое ожидание систематической погрешности результата анализа; $\sigma_{\Delta_{\text{с,л}}}$ – СКО неисключенной систематической погрешности результата анализа. 2. Интервальная оценка: $\pm \Delta_{\text{с,л}}$ – систематическая погрешность результата анализа (границы интервала, в котором систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P); $\pm \Delta_{\text{с,л}} = z \sigma_{\Delta_{\text{с,л}}}$, где $z = 2$ (1,96) – квантиль распределения
Повторяемость результата анализа	Показатель повторяемости или характеристика случайной погрешности результата анализа в условиях повторяемости	<ol style="list-style-type: none"> 1. Точечная оценка: $\sigma_{r_{\text{л}}}$ – СКО результатов единичного анализа, полученных лабораторией в условиях повторяемости. 2. Интервальная оценка: $r_{n,\text{л}}$ – предел повторяемости для n результатов параллельных определений, полученных в лаборатории; $r_{n,\text{л}} = Q(0,95; n) \sigma_{r_{\text{л}}}$, где коэффициент $Q(0,95; n) = 2,8$ (2,77) при числе параллельных определений $n = 2$
Внутрилабораторная прецизионность результата анализа	Показатель внутрилабораторной прецизионности или характеристика случайной погрешности результата анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности	<ol style="list-style-type: none"> 1. Точечная оценка: $\sigma_{R_{\text{л}}}$ – СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. 2. Интервальная оценка: $R_{\text{л}}$ – предел внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов анализа); $R_{\text{л}} = 2,8 \sigma_{R_{\text{л}}}$

казателей точности результатов анализа меньше приписанных характеристик погрешности, то в дальнейшем лаборатория вправе выдавать результаты анализа со своей оцененной характеристикой погрешности. Это характеризует более высокую компетентность и ответственность лаборатории за качество своих результатов анализа. Вопросы, касающиеся результатов анализа и форм их представления, рассмотрены в разд. 1.5.

1.5. Результаты количественного химического анализа

1.5.1. Получение результатов анализа

В химической лаборатории анализ можно проводить двумя способами: в одних методиках нет процедуры проведения параллельных определений, в других – есть.

Если в методике не требуется проведение параллельных анализов, то анализ выполняют по схеме, представленной на рис.1.5.

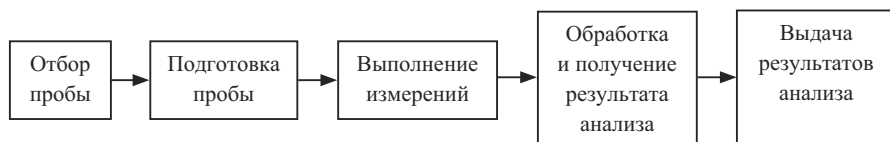


Рис. 1.5. Схема получения единичного результата анализа

Если в методике требуется проведение параллельных анализов, то анализ выполняют по схеме, представленной на рис. 1.6.

В первом случае (рис. 1.5) результат единичного определения (наблюдения) и есть результат анализа. Во втором случае (рис. 1.6) получают два (три или более) результата параллельных определений, далее проводят процедуру оценки качества этих результатов и рассчитывают результат анализа.

В зависимости от того, является ли результат анализа результатом анализа рабочей пробы или результатом анализа для контрольной процедуры, размах между параллельными определениями контролируют по-разному. Для рабочих проб размах между параллельными определениями контролируют по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 в рамках процедуры оценки приемлемости результатов измерений. Для результатов анализа контрольных определений размах контролируют по РМГ 76–2004 в рамках контроля повторяемости результатов контрольных определений.

Поскольку расхождение результатов единичных определений, превышающих предел повторяемости, приводит к удорожанию стоимости анализов, в лаборатории должна быть внедрена система мероприятий по предотвращению получения таких результатов. К таким мероприятиям могут быть отнесены:

- контроль условий проведения анализа и проверка соблюдения требований документа на методику анализа;

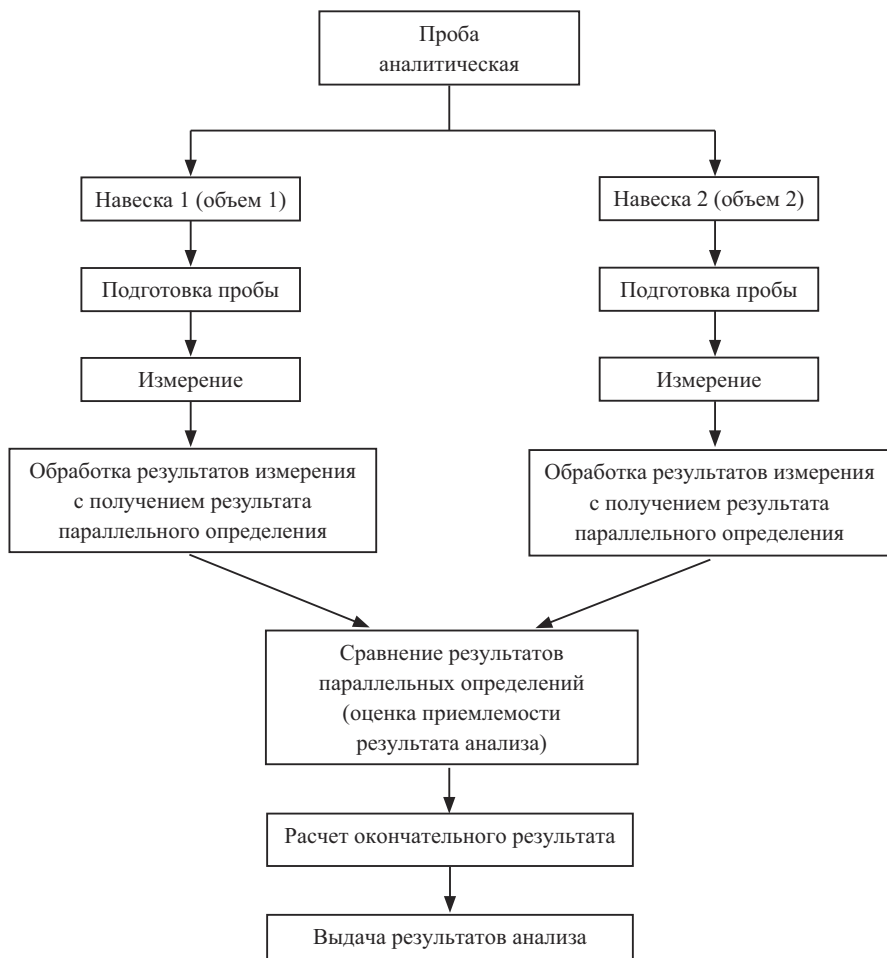


Рис. 1.6. Схема получения результатов анализа

- внеочередной оперативный контроль процедуры анализа;
- проверка качества организации по контролю стабильности результатов в условиях повторяемости;
- проверка обоснованности установления показателя повторяемости.

1.5.2. Оценка приемлемости результатов анализа

При проведении серийных анализов, т. е. анализов обычных рабочих проб по известным методикам, в испытательной лаборатории используют процедуру оценки приемлемости результатов, полученных в условиях повторяемости. В ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (ч. 6, п. 5) подробно рассмотрены

различные схемы оценки приемлемости в зависимости от того, дорогостоящие анализы или нет.

Если методикой предусмотрено получение единичного результата измерений, то невозможно провести прямую статистическую проверку приемлемости такого результата определения, который и является результатом анализа.

Два результата параллельных определений – наиболее часто встречающийся случай. Эти результаты должны быть получены в условиях повторяемости, разность между ними в абсолютных единицах измерения сравнивают с пределом повторяемости. Если размах между результатами параллельных определений не превышает предела повторяемости, то результаты считают приемлемыми и проводят расчет окончательного результата анализа как среднеарифметического из результатов параллельных определений. Если размах между результатами параллельных определений превышает предел повторяемости, то возможны несколько вариантов дальнейших действий.

Типовой вариант, рекомендуемый ГОСТ Р ИСО 5725–2002, предлагает выполнение еще двух параллельных определений, используя резервные пробы. Из результатов четырех определений находят разность между максимальным и минимальным результатами параллельных определений и вновь сравнивают полученную разность с коэффициентом критического диапазона, рассчитанным для четырех параллельных определений. Если размах между параллельными определениями не превышает коэффициента критического диапазона, то результаты считают приемлемыми, и рассчитывают окончательный результат анализа как среднеарифметическое четырех параллельных определений. Если размах между параллельными определениями превышает значения критического диапазона, то в качестве окончательного результата принимают медиану четырех определений.

Другой вариант, допускаемый ГОСТ Р ИСО 5725–2002 в случае дорогостоящих и трудоемких анализов, предлагает выполнение еще одного анализа. Из результатов трех определений находят разность между максимальным и минимальным результатами параллельных определений, сравнивают полученную разность с коэффициентом критического диапазона, рассчитанным для трех параллельных определений. Если размах между параллельными определениями не превышает коэффициента критического диапазона, то результаты считают приемлемыми и рассчитывают окончательный результат анализа как среднеарифметическое трех параллельных определений. Если размах между параллельными определениями превышает коэффициент критического диапазона, то в качестве окончательного результата принимают медиану трех определений. Однако если есть возможность, то лаборатории рекомендуется провести еще одно определение, используя резервную пробу. Полученные результаты четырех параллельных определений сравнивают, а далее действуют в соответствии с типовым вариантом.

Для методик анализа, предусматривающих получение результатов трех или более параллельных определений, при превышении разности между результатами параллельных определений коэффициента критического диапазона предполагается увеличение числа параллельных определений

в 2 раза за счет резервных проб. Для случая дорогих и трудоемких анализов, если разность превышает предел повторяемости, допускается увеличение числа параллельных определений не в два раза, а на величину, которая меньше чем $\frac{1}{2}$, но больше чем $\frac{1}{3}$ от числа параллельных определений, рекомендуемых методикой, и проведение дальнейших расчетов с суммарным числом параллельных определений. Как крайний случай для дорогостоящих анализов разрешается вариант использования медианы в качестве окончательного результата анализа по исходному числу результатов параллельных определений, без выполнения дополнительных определений, если их выполнение невозможно.

Таким образом, обобщая сказанное выше, можно отметить, что при проведении текущих анализов на лабораторию возлагается право и ответственность не отбрасывать неприемлемые результаты, а провести процедуру получения дополнительных результатов параллельных определений. И сравнивать уже три или четыре параллельных результата. Даже если результаты неприемлемы, допускается в качестве окончательного результата анализа выдавать медиану. При этом в протоколах результатов анализа необходимо сделать ссылку, что результатом является медиана, и указать число параллельных определений, для которых взята эта медиана.

Лаборатория должна взять за правило, что после получения медианы как результата анализа, обязательно следует провести оперативный контроль повторяемости, при котором процедура сравнения результатов несколько иная.

Оперативный контроль повторяемости по РМГ 76–2004 проводит лаборант. Его можно проводить даже с использованием обычных рабочих проб. Получают результаты параллельных определений в соответствии с методикой анализа, определяют разность между максимальным и минимальным результатами в используемых единицах измерения. Полученную разность сравнивают с пределом повторяемости результатов анализа лаборатории. Если разность не превышает предела повторяемости, то результаты признают удовлетворительными. Если разность превышает предел повторяемости, то анализ необходимо повторить, отбросив ранее полученные результаты. При повторном превышении разностью предела повторяемости анализы следует приостановить, выявить и устранить причины получения неудовлетворительных результатов.

1.5.3. Представление результатов анализа

В испытательных химических лабораториях при анализе рабочих проб результат анализа обязательно сопровождают характеристикой погрешности. Рекомендуется два способа представления результатов анализа в протоколах. Лаборатория может выдавать результаты анализа в протоколах следующим образом:

- 1) $(X_{\text{пр}} \pm \Delta)$ мг/кг, $P = 0,95$, где Δ – абсолютная приписанная характеристика погрешности (в тех же единицах, что и $X_{\text{пр}}$; единицами измерения концентрации могут быть мг/кг, мг/дм³, мас. % и т. д);

- 2) $X_{\text{пр}} = \dots$ мг/кг, $\delta = \dots\%$, $P = 0,95$, где δ – относительная характеристика погрешности методики.

Связь между относительной δ и абсолютной Δ характеристиками погрешности описывается уравнением

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 100\%}{X}.$$

В настоящее время рекомендуется результат представлять в виде

$$(X_{\text{пр}} \pm \Delta_{\text{л}}) \text{ мг/кг}, P = 0,95,$$

где $\Delta_{\text{л}}$ – погрешность результатов измерений в конкретной лаборатории при условии, что $\Delta_{\text{л}} \leq \Delta$.

Если погрешность результатов измерений в лаборатории больше, чем по методике, то аккредитованная лаборатория должна продолжить адаптацию методики до приемлемого уровня погрешности.

При оформлении протоколов результатов анализа иногда встречаются затруднения при записи результатов; например, с какой точностью следует записывать результат анализа и характеристику погрешности.

Согласно рекомендациям МИ 1317–2004 характеристики погрешности измерений и их статистические оценки выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр. При этом для статистических оценок характеристик третий разряд округляют в большую сторону. Допускается характеристики погрешности измерений и их статистические оценки выражать числом, содержащим одну значащую цифру. В этом случае для статистических оценок характеристик число получают округлением в большую сторону, если цифра последующего, не указываемого младшего разряда равна или больше пяти, или в меньшую сторону, если эта цифра меньше пяти.

Кроме того, следует учитывать, что число значащих цифр в результате анализа и число значащих цифр в характеристике погрешности результата должны быть одинаковы; например, $(0,28 \pm 0,07) \text{ мг/дм}^3$ – верно; $(0,28 \pm 0,072) \text{ мг/дм}^3$ – неверно.

Обращаем внимание на то, что число значащих цифр в характеристике погрешности не должно быть более двух; например, $(0,285 \pm 0,072) \text{ мг/дм}^3$ – верно; $(0,2852 \pm 0,0723) \text{ мг/дм}^3$ – неверно.

Пусть, например, получен результат анализа $X_{\text{пр}} = 128,15 \text{ мг/кг}$, $\delta_{\text{л}} = 10\%$. Рассчитываем $\Delta_{\text{л}} = 12,815 \text{ мг/кг}$; значение $\Delta_{\text{л}}$ округляем до двух значащих цифр $\Delta_{\text{л}} = 13$, поэтому результат равен $(X_{\text{пр}} \pm \Delta_{\text{л}}) = (128 \pm 13) \text{ мг/кг}$.

Предварительно рассчитанный результат может содержать большое число цифр. В ряде нормативных документов указано, до какого знака нужно округлять результат измерения. Если такого указания в нормативном документе нет, то результат округляют по предыдущим правилам: в характеристике погрешности не более двух значащих цифр; число знаков после запятой должно быть одинаково и в результате анализа, и в характеристике погрешности. Не рекомендуется округлять результаты промежуточных расчетов.

Не рекомендуется в протоколе ставить прочерк, указывать «не обнаружено», «отсутствует», а если это сделано, то необходимо дать разъяснения. Правильнее в этом случае в протоколе результатов анализа указать: « $< 0,001$ » или «менее 0,001» – менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, равной 0,001, если, например, в документе на методику указано, что можно определять компонент в диапазоне от 0,001 до 0,1 мг/кг. Такой результат анализа представляют без указания характеристики погрешности. Рекомендации по представлению результатов измерений приведены в ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006; опыт оформления протоколов испытаний обобщен в работе [21].

1.5.4. Лабораторные журналы

В испытательных лабораториях все результаты анализов вносят в лабораторные журналы. В аккредитованной лаборатории все журналы должны быть прошиты и пронумерованы, назначены лица, ответственные за определенные виды журналов, отмечены дата начала и окончания введения журнала. Журналы регистрации проб используют, когда в лаборатории анализируют большое число проб разных объектов анализа, а сам анализ выполняют на специализированных рабочих местах, хотя для аккредитованных лабораторий журналы регистрации проб обязательны.

Лабораторные журналы могут быть специализированными на какой-либо объект анализа или тип объекта; например, журнал регистрации проб готовой продукции, в котором регистрируют пробу и результаты всех анализов. Журнал может быть специализированным на определенный показатель (метод анализа) для разных объектов анализа, например журнал фотометрических методов анализа воды (питьевой, природной, сточной). Журнал, специализированный по объекту анализа, более удобен при анализе результатов в целом по пробе, но в них результат параллельного определения вносят уже готовым. «Шапки» некоторых журналов приведены в табл. 1.3–1.5.

Таблица 1.3. Лабораторный журнал для регистрации результатов анализа проб разных объектов

	Дата	
	Шифр пробы	
	Объект анализа	
	Показатель	
	Нормативный документ на методику	
	Метод	
	Результаты параллельных определений	
	X_1	X_2
	Единица измерений	
	r	
	Окончательный результат $X_{\text{сред}}$	
	Характеристика погрешности Δ_n	

Таблица 1.4. Сводный журнал по поступающим пробам

Дата	Заказчик	Объект	Акт отбора	Показатель	Шифр	Исполнитель	Результаты	Подписи

Таблица 1.5. Экологический журнал по воздуху

Номер пробы	Дата, время отбора	Место отбора проб	Инградиенты	Данные для приведения концентраций к нормальным условиям	Данные для расчета газодинамики	Параметры газодинамики потока	$X_1, X_2, \text{ мг/м}^3$	$r_n, \text{ мг/м}^3$	Окончательный результат $X_{\text{сред}} \text{ мг/м}^3$	Норма	Примечание

Для записи исходных данных, расчетов результатов параллельных определений лаборант ведет рабочие журналы в произвольной форме, однако к ним предъявляют те же требования, что и к остальным лабораторным журналам.

Лабораторные журналы, специализированные по показателю (методу), оформляют как таблицы для внесения исходных данных для расчета результата параллельного определения и хранения промежуточных результатов; такие журналы более удобны для ведения расчетов вручную и просмотра результатов анализа по одному компоненту за период.

При компьютеризации лабораторий и переходе на ввод исходных данных о пробе не в бумажные журналы, а в электронные лабораторные журналы ЛИС, появляется возможность сочетать преимущества различных вариантов ведения журналов. Так, например, в ЛИС «Химик-аналитик» исходные данные для расчета результата параллельного определения вводят непосредственно в калькулятор методики, настроенный на расчет результата параллельного определения по данной методике. После окончания ввода результатов параллельных определений проводится автоматическая проверка приемлемости результатов анализа, рассчитывается окончательный результат и его погрешность, результат сравнивается при необходимости с нормой на данный компонент и др. Сведения из электронного лабораторного журнала могут быть представлены на бумажном носителе в любом варианте, который необходим для лаборатории, но есть и типо-

**Рабочий журнал химического анализа сточных вод
за период с 27.06.05 по 27.06.05**

№	Показатель, ед. изм.	Х1, Х2, ... Хn	Хср	±Δ	Норма	НТД	Исполнитель	Примечание
Формула		Исходные данные для расчета результатов					Проверка повторяемости	
46. Дата отбора пробы: 27.06.2005		Время: 08:00					Анализ завершены. Не особая запись	
КТ: СВ- КОС-100 - Т2 - 1-я декаду		№ пробы: 46					Исполнитель: Попова Н.Н.	
Примечание: Без примечания		Место отбора: Т2						
1	Железо общ., мг/дмЗ	0,35555556; 0,37777778;	0,367	±0,052	< 1,23	ПНД Ф 14.1.2.50-96	Попова Н.Н.	
Х=D*Vp/VM		[0,35555556] D = 0,16; Vp = 100; B = 0,9; V = 50 -> {X = 0,35555556} [0,37777778] D = 0,17; Vp = 100; B = 0,9; V = 50 -> {X = 0,37777778}					Хтап - Хmin = 0,378 - 0,356 = 0,022 r*(2, 0,367) = 2,8-0,013 = 0,037 Результаты приемлемы.	
2	Взвешенные в-ва, мг/дмЗ	<2,36>; <2,12>; 12,06; 13,2;	12,6	±1,7	< 8	ПНД Ф14.1.2.110-97	Попова Н.Н.	
Mp1=m(Фo1) Mp2=m(Фo2) X = (Mp2-Mp2)*1000/V		[2,36] -> {} [2,12] m(Фo1) = 22,68414; m(Фo2) = 22,70021; m(Фo2) = 22,65368; V = 0, 5 -> {Mp1 = 22,68414; Mp2 = 22,70021; Mp2 = 22,65368; X = 2,12} [12,06] m(Фo1) = 22,69877; m(Фo2) = 22,70997; m(Фo2) = 22,65915; m(Фo2) = 22,65312; V = 0, 5 -> {Mp1 = 22,69877; Mp2 = 22,70997; Mp2 = 22,65915; Mp2 = 22,65312; X = 12,06} [13,2] m(Фo1) = 23,65865; m(Фo2) = 23,65866; m(Фo2) = 23,61982; m(Фo2) = 23,61322; V = 0, 5 -> {Mp1 = 23,65865; Mp2 = 23,65866; Mp2 = 23,61982; Mp2 = 23,61322; X = 13,2}					Хтап - Хmin = 13,2 - 12,1 = 1,1 r*(2, 12,6) = 2,8-0,8 = 2,1 Результаты приемлемы.	
3	Сухой остаток, мг/дмЗ	152; 112; 189;	152	±35	< 1000	ПНД Ф 14.1.2.114-97	Попова Н.Н.	Оперконтроль - удовл
Mo1=mo1 M1=m1 Mo2=mo2 M2=m2 X = (Mo2-M2)*1000/V		[152] mo1 = 50,365; m1 = 50,355; mo2 = 50,854; m2 = 50,776; V = 0,5 -> {Mo1 = 50,365; M1 = 50,355; Mo2 = 50,854; M2 = 50,778; X = 152} [112] mo1 = 50,365; m1 = 50,359; mo2 = 50,854; m2 = 50,798; V = 0,5 -> {Mo1 = 50,365; M1 = 50,359; Mo2 = 50,854; M2 = 50,798; X = 112} [189] mo1 = 50,3641; m1 = 50,6621; mo2 = 50,8536; m2 = 50,7591; V = 0,5 -> {Mo1 = 50, 3641; M1 = 50,6621; Mo2 = 50,8536; M2 = 50,7591; X = 189}					Хтап - Хmin = 189 - 112 = 77 r*(3, 151) = 3,3-14 = 47 Использована медиана.	
4	Азот аммония, мг/дмЗ	0,04; 0,03;	<0,05		< 2,24	ПНД Ф 14.1.1-95	Попова Н.Н.	
Х=D*Vn*1000/V		[0,04] D = 0,01; n = 1; B = 1,2; V = 200 -> {X = 0,04166667} [0,03] D = 0,0074; n = 1; B = 1,2; V = 200 -> {X = 0,03083333}						

Рис. 1.7. Форма лабораторного журнала для регистрации проб и результатов анализа сточных вод

1.	Проба отобрана: 05.01.05	в 10 ч. 33 м.	Анализы не завершены	Не особая запись
	ул. Полевая, 25			
	Температура: -20°C Атмосферное давление: 762 мм.рт.ст.			
	Метеофакторы: T= -24 оС, P= 762 мм рт.ст., ветер 3 м/с			
	Кн.у. = 1,0026			

№ п/п	Наименование показателя	Результаты анализа	Значение среднее	Размерность	ПДК	Исполнитель
1	Атмосферная пыль	1,66234457;	1,662	мг/м3	< 0,5	Иванова Л.И.
	Vo = V * Кн.у. M = m2 - m1 Хвз.в.-ва = M*1000000/Vo	{1,66234457}; V = 300; Кн.у. = 1,0026; m2 = 5,111; m1 = 5,1105 -> (Vo = 300,78; M = 0,0005; Хвз.в.-ва = 1,66234457)				

Примечание:

Пробу отобрал Лапшин В.С.

Рис. 1.8. Форма лабораторного журнала для регистрации проб атмосферного воздуха

вые сведения. На рис. 1.7–1.9 представлены примеры первичных рабочих лабораторных журналов, реализуемые в ЛИС «Химик-аналитик» как типовые (данные условные).

Таким образом, в компактной форме на бумаге представляют все сведения, введенные в электронный журнал, как в целом по пробе (номер пробы, дата, время, место отбора пробы и другие данные), так и по каждому компоненту (расчетные формулы и результаты первичных измерений, результаты параллельных определений и конечный результат с характеристикой погрешности, нормативные документы на методику анализа, норма, результаты проверки приемлемости, фамилии аналитиков и др.).

Кроме упомянутых выше аналитических лабораторных журналов согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006 и рекомендациям системы аккредитации аналитических лабораторий в аккредитованной лаборатории должно быть предусмотрено ведение следующих журналов:

- 1) Журнал учета стандартных образцов;
- 2) Журнал учета средств измерения;
- 3) Журнал учета инструктажа по технике безопасности;
- 4) Журнал приготовления растворов, реактивов;
- 5) Журнал приготовления титрованных растворов;
- 6) Журнал внутреннего контроля качества выполнения анализов;
- 7) Журнал внутреннего контроля системы качества;
- 8) Журнал учета претензий, предупреждающих и корректирующих действий;
- 9) Журнал учета мероприятий по повышению квалификации;
- 10) Журнал учета построения графиков и проверки градуировочных характеристик средств измерений;
- 11) Журнал учета качества дистиллированной воды;

№	Показатель, ед. изм.	x1, x2, ...xn	Xср	±Δ	Норма	НД	Исполнитель	Примечание
Исходные данные для расчета результатов								
1. Дата отбора пробы: 07.04.05 Время: 11:43 Шифр пробы:								
КТ: ВПУ Обессол. вода - ХВО-5 - Колл. - 1р/декаду Место отбора: Коллектор 5 оч. Не завершены								
1	pH, ед. pH	9,21 ; 9,22 ;	9,22	±0,17	> 8,3	РД 34.11.323.89	Иволева Р.Е.	Не особая запись Афоняева А.В.
	{9,21}: pHt = 9,12; A = 0,03; t = 28 -> {pH25 = 9,21} {9,22}: pHt = 9,13; A = 0,03; t = 28 -> {pH25 = 9,22}					X _{max} - X _{min} = 9,22 - 9,21 = 0,01 r*(2, 9,22) = 2,8 0,07 = 0,20 Результаты приемлемы.		
2	Медь, мкг/дмЗ	5 ; 5,05 ;	5,0	±0,4	< 5	ОСТ 34-70-953.5-88 п.4	Иволева Р.Е.	
	{5}: D = 1; D ₀ = 0; A = 0; B = 0,2 -> {X = 5} {5,05}: D = 1,01; D ₀ = 0; A = 0; B = 0,2 -> {X = 5,05}					X _{max} - X _{min} = 5,0 - 5,0 = 0,0 r*(2, 5,0) = 2,8 0,2 = 0,5 Результаты приемлемы.		

Рис. 1.9. Рабочий журнал для регистрации анализов воды водоподготовительных установок

- 12) Журнал учета приготовления аттестованных смесей;
- 13) Журнал контроля качества химических реактивов и т. д.

Все эти журналы реализованы в электронном варианте в ЛИС «Химик-аналитик».

В лаборатории должна быть обеспечена прослеживаемость проб (когда отобрана проба, на какой стадии анализа она находится, на каких рабочих местах, какие анализы выполнены, соответствуют ли результаты нормам и др.), а также метрологическая прослеживаемость результатов анализа (на каком оборудовании был выполнен анализ, как и когда проверяли или ремонтировали оборудование, были ли выполнены процедуры проверки оборудования после ремонта; приобретение, хранение, использование стандартных образцов (приготовление аттестованных смесей) для градуировки, оперативного контроля и контроля стабильности; кто выполнил анализ, какова его квалификация, когда он прошел обучение, когда последний раз был переаттестован; каковы результаты внутрилабораторного контроля, предшествующего выполнению данного анализа по данной методике и др.).

Следует иметь в виду, что если лаборатория сама ведет отбор проб, то по результатам анализа она может сделать общий вывод. И эти результаты, и выводы распространяются на всю партию (исследованный объект анализа). Если отбор проводится заказчиком или другой организацией, то лаборатория отвечает только за результаты анализа представленной пробы.

1.6. Качество результатов анализа

1.6.1. Качество и обеспечение качества результатов анализа

В настоящее время большое внимание уделяют вопросам качества и обеспечения качества. Дадим определения этим понятиям [14, 22, 23].

Обеспечение качества – технические и организационные средства, используемые для достижения требований качества.

Качество – совокупность свойств и характеристик продукта (или службы), определяющая способность продукта (или службы) удовлетворять тем или иным заданным или подразумеваемым нуждам. Качество не приходит само собой. Оно достигается только при проведении большого числа заранее запланированных мероприятий.

Контроль качества – все планируемые и систематически предпринимаемые действия, которые необходимы для гарантии того, что продукт, процесс или услуга соответствуют заданным требованиям качества.

Обеспечение и контроль качества являются составными частями системы качества.

Система качества – организационные структуры, обязанности, процедуры и ресурсы для осуществления управления качеством.

Управление качеством – составная часть общего управленческого процесса, которая определяет и проводит в жизнь политику качества.

Для достижения качества используют следующие основные ресурсы [23, 24].

1. Персонал необходимой квалификации с достаточным стажем работы. Специалисты, постоянно повышающие уровень квалификации и профессионализма.
2. Фонд нормативных документов:
 - на методы количественного химического анализа;
 - организационно-методические документы;
 - нормативные документы, устанавливающие правила и порядок проведения работ химического анализа;
 - документы, регламентирующие содержание загрязняющих веществ в объектах окружающей среды;
 - методики контроля испытаний, анализа.
3. Технические ресурсы, включающие:
 - средства измерений;
 - оргтехнику;
 - испытательное оборудование;
 - вспомогательное оборудование;
 - стандартные образцы;
 - реактивы;
 - химическую посуду;
 - оборудование для отбора и хранения проб;
 - материалы и условия для работы;
 - программное обеспечение.
4. Инженерные ресурсы:
 - система электроснабжения;
 - система вентиляции;
 - система водоснабжения и канализации;
 - производственные площади.
5. Организационные ресурсы:
 - Положение об аккредитованной лаборатории;
 - Руководство по качеству;
 - Паспорт аккредитованной лаборатории;
 - планы-графики работ;

- приказы;
- распоряжения;
- указания вышестоящих органов.

1.6.2. Контроль и управление качеством результатов анализа

В каждой аккредитованной лаборатории должна функционировать система обеспечения качества результатов анализа, которая включает:

- контроль правильности применения нормативных документов, устанавливающих процедуры отбора проб и методов анализа и других измерений;
- контроль правильности хода измерений, включая соблюдение техники лабораторных работ, прописи методики, эксплуатации средств измерений, оборудования, выполнения расчетов;
- внутренний и внешний контроль качества результатов анализа;
- ежегодный анализ действующей системы обеспечения качества и принятие корректирующих действий по поддержанию качества результатов анализа.

Внутренний контроль качества результатов анализа состоит из предупредительного контроля, внутрилабораторного контроля и внутренних проверок лаборатории.

Одним из видов внутреннего контроля является *предупредительный контроль*, при котором проверяют следующие факторы [24]:

- 1) условия производственной среды:
 - ежедневный контроль показателей микроклимата в лаборатории;
 - периодический контроль параметров производственной среды (освещенность, вибрация, шум и др.);
 - ежедневный контроль чистоты рабочих мест и помещений;
- 2) условия и сроки хранения стандартных образцов и проверка оборудования:
 - сроки поверки средств измерений;
 - сроки аттестации испытательного оборудования;
 - наличие и сроки хранения стандартных образцов;
 - контроль стабильности градуировочных характеристик;
 - проверка мерной посуды;
 - проверка правильности функционирования оборудования;

- 3) условия и правила отбора проб и их подготовки и доставки (при необходимости):
- контроль правильности отбора проб в соответствии с требованиями нормативной документации;
 - контроль правильности подготовки проб к анализу;
 - контроль времени доставки проб, их консервации и расконсервации;
- 4) условия, сроки хранения и качество реактивов, материалов, растворов:
- входной контроль реактивов и расходных материалов;
 - контроль сроков годности реактивов, растворов, материалов, контроль за реактивами с истекшим сроком хранения;
 - контроль качества приготовленных растворов;
 - контроль качества дистиллированной (деионизированной) воды;
 - контроль качества расходных материалов и др.

Все факторы предупредительного контроля реализованы ЛИС «Химик-аналитик» в виде специализированных электронных журналов. В ЛИС также реализованы алгоритмы проверки качества реактивов с просроченным сроком хранения (см. разд. 3).

Основой внутреннего контроля является внутрилабораторный контроль, который кратко рассмотрен в разд. 1.2, а более подробно: проверка приемлемости – в разд. 1.5.2, оперативный контроль – в разд. 1.6.4, контроль – стабильности в разд. 1.7.

Внешний контроль аккредитованной лаборатории складывается из двух направлений.

1. Межлабораторные проверки, организуемые контролирующими и аккредитующими организациями. Обычно это – сопоставление результатов определения одной и той же пробы контролируемой и контролирующей лабораторий (например, по РМГ 58–2003, Р 50.2.011–2005).
2. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания с использованием образцов для контроля, организуемые координаторами испытаний (научно-исследовательскими институтами метрологии, центрами стандартизации и метрологии и др.), в которых одновременно участвуют несколько лабораторий. Они могут быть региональными, межрегиональными и всероссийскими. Успешное участие лаборатории в межлабораторных испытаниях увеличивает рейтинг лаборатории, является неоспоримым доказательством ее компетентности. Межлабораторные испытания могут также проводиться крупными предприятиями, имеющими несколько лабораторий (например, по РМГ 58–2003).

В целом, контроль и управление качеством результатов анализа можно представить схемами (рис. 1.10, 1.11), разработанными сотрудниками ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» под руководством В. И. Паневой [25, 26].

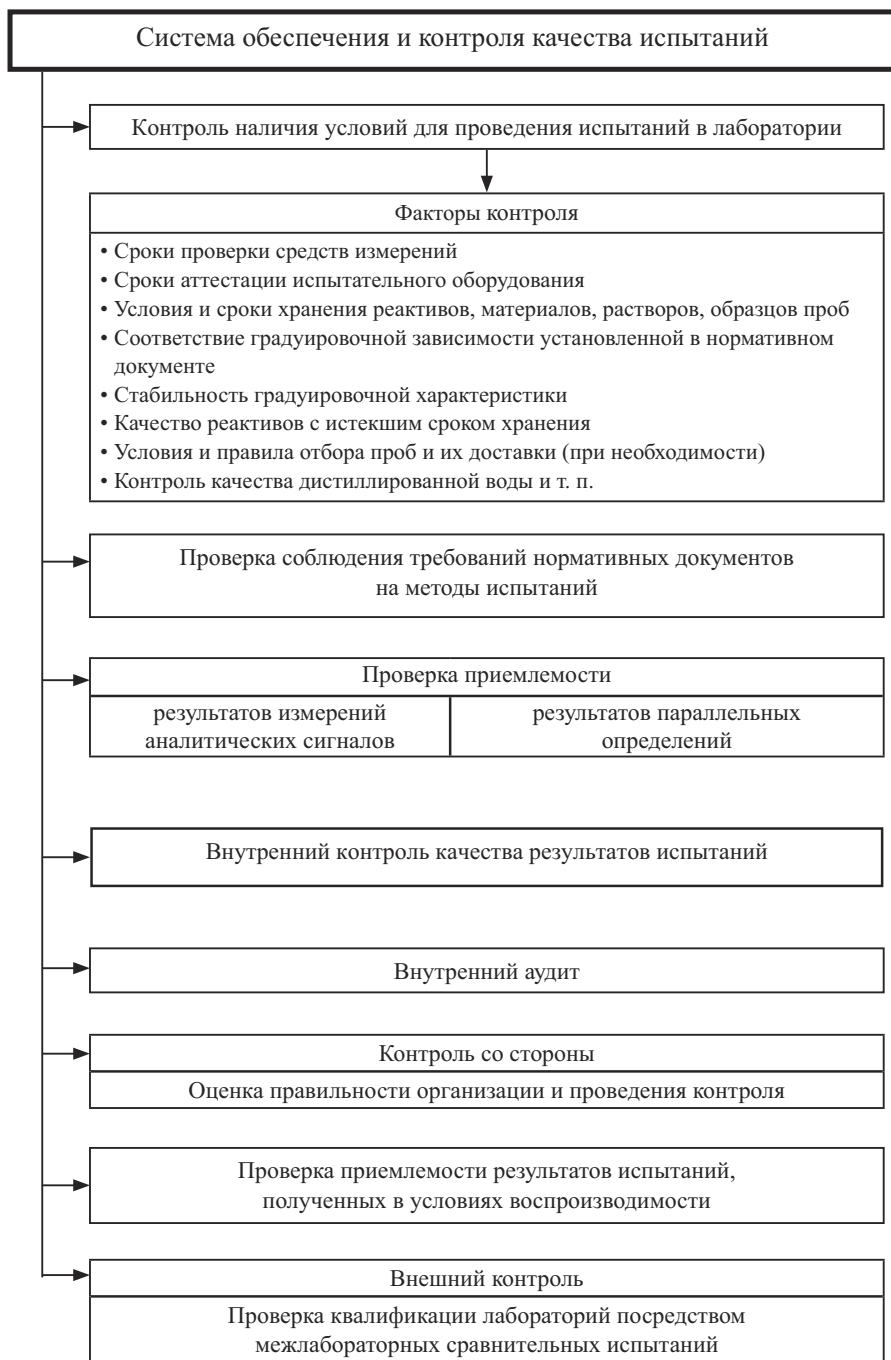


Рис. 1.10. Контроль и управление качеством результатов испытаний



* Для методик с поэтапно оцененным значением показателя точности

Рис. 1.11. Формы внутреннего контроля качества результатов испытаний

1.6.3. Организация внутренних проверок и внутрилабораторного контроля

Внутренние проверки. Процедура организации внутренних проверок предназначена для получения информации о соответствии лаборатории критериям аккредитации и выработки соответствующих корректирующих и предупреждающих действий. Проверки проводят в соответствии с программой, охватывающей все элементы системы качества лаборатории, включая деятельность по проведению испытаний. Проверки проводят в объеме и сроки, определенные программой внутренних проверок, утвержденной руководителем лаборатории.

Кроме проверок в соответствии с программой могут осуществлять внеплановые (дополнительные) проверки, необходимость которых определяет руководитель лаборатории. Решение о проведении внеплановой проверки может быть принято в следующих случаях:

- удовлетворение апелляций организации-заявителя по результатам измерений;
- по результатам внешнего контроля;
- в случаях если, по мнению руководителя лаборатории, необходима проверка отдельных вопросов деятельности лаборатории или отдельных его сотрудников.

К участию в проверках могут привлекать наиболее подготовленных и квалифицированных сотрудников лаборатории, не несущих непосредственной ответственности за проверяемую деятельность.

В ходе проведения внутренних проверок могут выяснять следующие вопросы:

- эффективность корректирующих и предупреждающих мероприятий;
- управление документацией и регистрацией данных;
- знание персоналом лаборатории нормативных документов, способность сотрудников объективно и достоверно проводить анализ, измерения;
- соблюдение соответствия процедуры аналитических работ требованиям нормативных документов на методики анализа;
- внутрилабораторный контроль качества выполнения анализов, работа по выявлению и устранению причин неудовлетворительных результатов;
- соблюдение правил эксплуатации средств измерений и оборудования, техники лабораторных работ, правильности построения градуировочных графиков, калибровки средств измерений;
- другие вопросы деятельности лаборатории.

Область проверяемой деятельности, результаты проверок и вытекающие из них корректирующие действия регистрируют в журнале и доводят до персонала, проверка деятельности которого осуществлялась.

По результатам внутренних проверок руководителем лаборатории могут быть приняты решения на осуществление предупреждающих и корректирующих действий.

Внутрилабораторный контроль. Данный вид контроля предназначен для выявления несоответствия условий выполнения текущих измерений требованиям методики анализа, предотвращения выдачи дефектных результатов и немедленного реагирования в ситуациях, когда погрешность (составляющая погрешности) контрольных измерений не соответствует характеристикам погрешности результатов анализа.

Внутрилабораторный контроль регламентируется нормативной документацией на методики измерений, РМГ 76–2004, ГОСТ Р ИСО 5725–2002.

Контроль организуется ответственным за функционирование системы обеспечения качества в лаборатории согласно графику контроля качества результатов анализа. Контрольные пробы готовит и оценивает полученные результаты ответственный исполнитель.

При получении отрицательной оценки по результатам контроля качества результатов анализов выявляют причины. Для этого проводят контроль соблюдения требований методик анализа, состояния реактивов, правильности построения градуировочных графиков, приготовления растворов, расчетов, проверяют метрологические характеристики и т. д.

1.6.4. Оперативный контроль процедуры анализа

Оперативный контроль – стандартизированная контрольная процедура, выполняемая самим оператором (без шифрованных проб), для подтверждения его готовности к выполнению измерений с требуемой достоверностью. Оперативный контроль проводят с каждой серией рабочих проб или по другому постоянно действующему плану, а также в особых случаях: при внедрении методики, на стадии подготовки к проведению анализа после длительного перерыва в работе, при использовании средств измерения после ремонта, смене партии реактивов, после получения результата анализа как медианы и по указанию ответственного за внутрилабораторный контроль.

Цель оперативного контроля – проверка готовности к выполнению анализов и подтверждение условий и возможностей для получения правильных и точных результатов анализа [9, 11, 27–29].

В зависимости от принятой в лаборатории организации выполнения контрольных процедур результаты оперативного контроля могут фиксировать как в специальных журналах контрольных измерений, так и в рабочих журналах лаборанта, но в любом случае с пометкой о дате оперативного контроля и цели его проведения (контроль проводят: после ремонта прибора, при получении результата как медианы и др.).

Согласно РМГ 76–2004 оперативный контроль процедуры анализа осуществляется непосредственно исполнителем на основе информации, полученной при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля или аттестованные смеси;
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы разбавленные;
- рабочие пробы, разбавленные с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

- выбор контрольной процедуры;

- реализацию контрольной процедуры;
- расчет результата контрольной процедуры;
- расчет норматива контроля;
- сравнение результата контрольной процедуры с нормативом контроля;
- принятие решения по результатам контроля.

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

Образцами для контроля являются государственные стандартные образцы или аттестованные смеси анализируемых объектов. Образцами для контроля могут служить стандартные образцы, приготовленные на основе рабочих проб анализируемых объектов при отсутствии данного компонента или малой его концентрации, в которые введена точная концентрация искомого компонента. Компонент вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

Алгоритм проведения контроля погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры (K_k), равного разности между результатом контрольного определения аттестованной характеристики в образце для контроля ($X_{пр}$) и его аттестованным значением (C), с нормативом оперативного контроля погрешности (K).

Результат контрольной процедуры равен

$$K_k = X_{пр} - C.$$

Норматив контроля погрешности равен

$$K = \Delta_n,$$

где Δ_n – абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа в лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля.

Значение Δ_n может быть получено расчетом на основе приписанной погрешности (Δ), указанной в документе на методику: $\Delta_n = 0,84\Delta$, или на основе экспериментов, проведенных в лаборатории.

Погрешность контрольного определения признают удовлетворительной, если

$$|K_k| \leq K.$$

При невыполнении этого условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

Средствами контроля по данному алгоритму являются рабочие пробы и рабочие пробы с известной добавкой компонента.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Результат контрольной процедуры (K_k) рассчитывают по формуле

$$K_k = X_d - X_{пр} - C_d,$$

где X_d – результат контрольного определения концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r ; $X_{пр}$ – результат контрольного определения концентрации компонента в рабочей пробе без добавки – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r ; C_d – добавка определяемого компонента.

Примечание. Добавка должна составлять от 50 до 150% от концентрации компонента в пробе без добавки. Оба результата должны находиться в одном поддиапазоне применимости методики анализа.

Норматив оперативного контроля (K) рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$$

где Δ_{X_d} , $\Delta_{X_{пр}}$ – значения характеристик погрешности результатов определений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие концентрации компонента в пробе с добавкой и в пробе без добавки.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$|K_k| \leq K.$$

При невыполнении этого условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

**Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа
с использованием контрольной процедуры для контроля погрешности
с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления**

Средствами контроля по данному алгоритму являются рабочие пробы, разбавленные рабочие пробы и разбавленные рабочие пробы с известной добавкой компонента. Рекомендуемые добавки и кратность разбавления указаны в РМГ 76–2004.

Например, при кратности разбавления, равной двум ($\eta = 2$), рекомендуемая добавка составляет 100% содержания компонента в разбавленной рабочей пробе анализируемого объекта.

По контролируемой методике получают результаты анализов исходной рабочей пробы ($X_{пр}$), разбавленной пробы (X_p) и разбавленной пробы с введенной добавкой ($X_{рд}$) в одинаковых условиях.

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле

$$K_k = X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d.$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$$

где $\Delta_{X_{пр}}$, Δ_{X_p} , $\Delta_{X_{рд}}$ – значения характеристик погрешности результатов определений, установленные в лаборатории, соответствующие концентрации компонента в исходной пробе, разбавленной пробе и разбавленной пробе с добавкой компонента.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$|K_k| \leq K.$$

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

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

Средствами контроля являются исходные рабочие пробы и рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении. Кратность разбавления оценивают согласно рекомендациям РМГ 76–2004 (см. п. 5.8); часто принимают $\eta = 2$.

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле

$$K_k = \eta X_p - X_{пр},$$

где $X_{пр}$, X_p – результат контрольного определения содержания компонента в исходной и разбавленной пробе соответственно; η – кратность разбавления.

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$$

где $\Delta_{X_{пр}}$, Δ_{X_p} – значения характеристик погрешности результатов определений для исходной и разбавленной пробы соответственно.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$|K_k| \leq K.$$

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

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

Средствами контроля по данному алгоритму являются рабочие пробы. Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле

$$K_k = X_{пр} - X_k,$$

где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного определения пробы по контролируемой методике;
 $X_{\text{к}}$ – результат контрольного определения той же пробы по контрольной методике.

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{пр}}}^2 + \Delta_{X_{\text{к}}}^2},$$

где $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе;
 $\Delta_{X_{\text{к}}}$ – характеристика погрешности определения компонента в пробе по контрольной методике.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$|K_{\text{к}}| \leq K.$$

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

Алгоритм контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений

В соответствии с методикой анализа получают n результатов параллельных определений любого из приведенных выше средств контроля, находящихся в диапазоне концентраций применимости методики анализа. Результат контрольной процедуры равен

$$r_{\text{к}} = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}.$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости r_n , значение которого приведено в документе на методику анализа.

Проверяют условие

$$r_{\text{к}} \leq r_n.$$

Если условие повторяемости выполняется, то рассчитывают результат контрольной процедуры анализа как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Если $r_{\text{к}} > r_n$, то проводят повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

При повторном превышении предела повторяемости процедуру анализа прекращают и выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Если предел повторяемости не установлен в методике, он может быть рассчитан по формуле

$$r_n = Q(0,95;n)\sigma_r,$$

где $Q(0,95;n)$ – коэффициент, зависящий от числа контрольных определений n ; его значения приведены в РМГ 76–2004 (см. табл. 3); σ_r – значение СКО повторяемости, заданное в методике анализа и соответствующее содержанию компонента в пробе.

Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности при организации контрольной процедуры

Образцами для выполнения данной процедуры являются рабочие пробы или образцы для контроля. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массе), необходимому для проведения определений по данной методике. Отобранный объем (массу) делят на две части и анализируют в условиях внутрилабораторной прецизионности при соблюдении условий и сроков хранения проб. Получают значения $X_{\text{пр}}$ и $X_{\text{пр}2}$, находящиеся в одном поддиапазоне концентраций применимости методики анализа. Рассчитывают результат контрольной процедуры:

$$R_{\text{к}} = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}2}.$$

Нормативом контроля внутрилабораторной прецизионности является предел внутрилабораторной прецизионности ($R_{\text{л}}$), который устанавливают на основе экспериментов, выполненных в лаборатории, или расчетом на основе предела воспроизводимости (R), взятого из документа на методику анализа для $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр}2})/2$:

$$R_{\text{л}} = 0,84R.$$

Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ($X_{\text{пр}}$ и $X_{\text{пр}2}$), считают удовлетворительными при выполнении условия:

$$|R_{\text{к}}| \leq R_{\text{л}}.$$

При невыполнении условия внутрилабораторной прецизионности определения повторяют. При повторном невыполнении условия внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

* * *

Сопоставление методов контроля погрешности показывает [29], что методы с применением образцов для контроля, контрольной методики и с применением добавок в сочетании с разбавлением позволяют выявить как случайную составляющую погрешности, так и систематическую. В то время как применение метода разбавления или метода с использованием добавок может выявить только случайную составляющую.

Следует отметить, что в соответствии с РМГ 76–2004 (см. п. 4.10) результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб или по другому постоянно действующему плану, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа. Совмещение оперативного контроля с контролем стабильности результатов анализа позволяет эффективно управлять качеством анализа в лаборатории. Однако нельзя использовать для контроля стабильности результаты оперативного контроля, выполненного при повторной реализации контрольных процедур, а также в некоторых особых случаях (при смене партии реактивов, после получения результата анализа как медианы и др.).

1.7. Контроль стабильности результатов анализа

1.7.1. Основные формы контроля стабильности результатов анализа

Контроль стабильности результатов анализа проводят для обеспечения качества результатов анализа, представляемых заказчиком, подтверждения технической компетентности лаборатории и оценки деятельности лаборатории в целом [9, 11, 27–29]. В РМГ 76–2004 с учетом ГОСТ Р ИСО 5725–2002 предложены следующие формы контроля стабильности:

- 1) контроль стабильности с использованием контрольных карт для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности;
- 2) периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа (ПППА) для контроля внутрилабораторной прецизионности и правильности (точности);
- 3) выборочный статистический контроль по альтернативному признаку (ВСК по АП) для внутрилабораторной прецизионности и погрешности.

Контроль стабильности с использованием контрольных карт. Контрольные карты – это визуальное средство контроля за динамикой изменения результатов контрольных процедур. Процесс находится в статистически управляемом состоянии, если изменчивость вызвана только случайными причинами. Карты определяют приемлемый уровень изменчивости, любое отклонение от него считают результатом действия особых причин, которые следует выявить, исключить или ослабить. По результатам контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт можно рассчитать показатели качества результатов анализа, сопоставить их с указанными в документе на методику или с ранее используемыми, а затем установить новые значения показателей качества, которые можно использовать для назначения пределов предупреждения и действия на новый период контроля стабильности.

Серию результатов анализа для контрольных процедур по контролю стабильности с использованием контрольных карт можно планировать, если необходимо:

- получить достоверные данные о стабильности результатов анализа, получаемых по данной методике в лаборатории, за достаточно длительный период (один или несколько месяцев);
- выявить неслучайные изменения показателей качества в этот период и оперативно повлиять на отклонения в стабильности результатов анализа;
- рассчитать новые значения показателей качества результатов анализа на следующий контрольный период.

Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа. Это – средство проверки качества результатов анализа на основе небольшого числа (не менее пяти) контрольных процедур в серии. Серию результатов анализа для контрольных процедур по проверке подконтроль-

ности процедуры выполнения анализа можно планировать, если необходимо достаточно быстро, например в течение недели, получить достоверные экспериментальные данные о качестве результатов анализа. Такую проверку можно рекомендовать:

- в период освоения методики анализа в лаборатории, когда сведения о стабильности результатов анализа по методике нужно получить достаточно быстро;
- если в лаборатории достаточно большой перечень анализируемых объектов и определяемых показателей, а проводимый анализ разных объектов эпизодичен, т. е. если нецелесообразно или невозможно строить контрольные карты.

Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку. Такой контроль является средством проверки качества результатов анализа рабочих проб, выполненных за определенный достаточно длительный (1–5 лет) период. Серию результатов анализа для контрольных процедур выборочного статистического контроля можно специально не планировать, а использовать ранее документированные результаты, делая из них выборку случайным образом. Целью выборочного статистического контроля является подтверждение стабильности качества результатов за длительный период.

Следует отметить, что контроль стабильности результатов анализа является одним из видов статистического контроля. По данному вопросу в России существует значительное число нормативных документов: ГОСТ 16493–70, ГОСТ 18321–73, ГОСТ 24660–81, ГОСТ Р ИСО 16269–7–2004, ГОСТ Р 50779.0–95, ГОСТ Р 50779.10–2000, ГОСТ Р 50779.11–2000, ГОСТ Р 50779.21–2004, ГОСТ Р 50779.30–95, ГОСТ Р 50779.40–96, ГОСТ Р 50779.41–96, ГОСТ Р 50779.42–99, ГОСТ Р 50779.43–99, ГОСТ Р 50779.44–2001, ГОСТ Р 50779.45–2002, ГОСТ Р 50779.50–95, ГОСТ Р 50779.51–95, ГОСТ Р 50779.52–95, ГОСТ Р 50779.53–98, ГОСТ Р ИСО 2859–10–2008, ГОСТ Р ИСО 2859–1–2007, ГОСТ Р 50779.72–99, ГОСТ Р 50779.73–99, ГОСТ Р ИСО 3951–2007, ГОСТ Р 50779.75–99, ГОСТ Р 50779.76–99, ГОСТ Р 50779.77–99.

1.7.2. Серия результатов анализа контрольных процедур, ее элементы и выбор алгоритмов контроля стабильности

Когда говорят о контроле стабильности, всегда подразумевают некоторую ограниченную совокупность результатов анализа, образующих серию контрольных процедур (объем контрольной выборки).

Серия результатов анализа контрольных процедур – это определенная совокупность результатов анализа, выполненных для формирования контрольных процедур, предназначенных для контроля стабильности показателей качества результатов анализа, выполняемых по некоторой методике в определенный период.

Серия может быть фактическая (с числом процедур на текущее время) или плановая. Серия может касаться одного показателя качества

результатов анализа или нескольких одновременно, соответственно в ней могут реализовываться один или несколько алгоритмов контроля. В последнем случае одна серия результатов анализа контрольных процедур может содержать несколько серий контрольных процедур, сформированных на основе одних и тех же результатов анализа. Например, серия результатов анализа, выполненного на образцах для контроля разными исполнителями на разных рабочих местах, может быть использована в построении карт Шухарта для контроля погрешности и внутрилабораторной прецизионности одновременно.

Серия результатов анализа контрольных процедур может быть представлена своим «циклом жизни». Этот цикл начинают с оценки исходных данных, на основе которых формулируют цели и задачи серии, далее разрабатывают план ее выполнения, проводят реализацию плана и заканчивают цикл получением итогов по серии, используемых в дальнейшем в деятельности лаборатории, связанной с контролируемой методикой анализа.

На рис. 1.12 отражено взаимодействие элементов внутрилабораторного контроля в процессе реализации серии результатов анализа контрольных процедур. Процесс начинается с отображения исходных данных, к которым относятся:

- требования лаборатории относительно рассматриваемой методики анализа на контролируемый период;
- объект анализа и определяемый показатель.

Требования лаборатории относительно методики анализа в общем случае могут быть разные, они зависят от стадии жизненного цикла методики [34]. На рассматриваемой стадии они совпадают с *целями серии*:

- контроль стабильности результатов анализа;
- оценка экспериментально обоснованных показателей качества результатов анализа.

Организация целей серии результатов контрольных процедур идентична, однако оценка показателей качества в общем случае требует большего числа контрольных процедур в серии, чем контроль стабильности.

Для определения целей и задач серии необходимо знать трудоемкость и характеристики методики анализа, ассортимент средств контроля, который имеется в распоряжении лаборатории, определить периодичность контроля и число рабочих проб на этот период.

Методики анализа. На основе использованных алгоритмов контроля стабильности показателей качества результатов методики анализа можно классифицировать следующим образом:

- 1) в зависимости от диапазона измерений:
 - методики с одним диапазоном измерения;
 - методики с диапазоном измерений, разбитым на поддиапазоны;

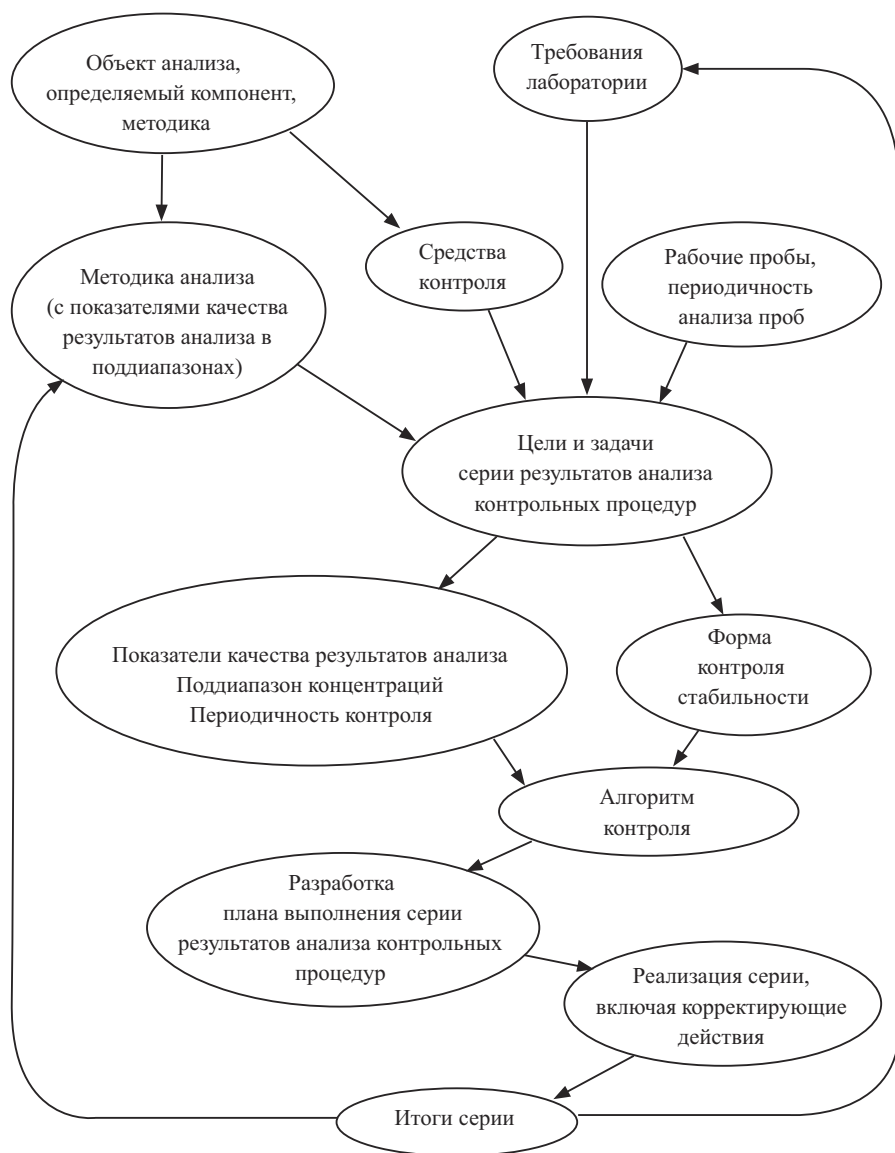


Рис. 1.12. Взаимосвязь между элементами внутрилабораторного контроля в процессе реализации контроля стабильности серии результатов анализа контрольных процедур

2) в зависимости от характера представления показателей качества результатов анализа в поддиапазоне измерений:

- методики, в которых показатели качества представлены в единицах измеряемых содержаний в поддиапазонах (абсолютных единицах);
- методики, в которых показатели качества представлены постоянными в относительных единицах в поддиапазонах;
- методики, в которых показатели качества представлены в виде зависимости от измеряемых содержаний в поддиапазонах.

Для случаев организации контроля стабильности показателя качества в одном поддиапазоне измерений методики анализа (результаты анализа контрольных измерений принадлежат одному поддиапазону измерений) используют следующие алгоритмы контроля стабильности:

- для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества – *алгоритмы в абсолютных единицах* определяемых содержаний);
- для методик с постоянными относительными единицами – *алгоритмы в относительных величинах*;
- для методик, показатели качества которых представлены в виде зависимости от определяемых содержаний, – *алгоритмы в приведенных единицах*.

Если используют средство контроля с одним значением концентрации (один образец для контроля или одна стабильная рабочая проба), то для любой методики возможно использование алгоритмов контроля в единицах определяемых содержаний. Если в одной серии результатов анализа контрольных процедур используют средства контроля с разными значениями концентраций в разных поддиапазонах, то в этом случае можно использовать только алгоритмы контроля в приведенных величинах, независимо от того, к какой группе относится методика. Эти взаимосвязи в виде рекомендаций обобщены в табл. 1.6.

Ассортимент средств контроля. Средства контроля определяются свойствами объекта анализа и определяемого компонента. Эти свойства накладывают определенные ограничения на задачи серии результатов анализа контрольных процедур по организации внутрилабораторного контроля определяемого компонента. Прежде всего, это – стабильность объекта анализа (в целом) и рассматриваемого компонента (в частности). *Стабильные средства контроля* (рабочие пробы, стандартные образцы) – это такие средства, содержание компонента в которых, многократно определяемое в течение определенного срока, не претерпевает закономерных изменений.

Примечание. Не следует путать стабильность состава объекта анализа и стабильность отобранной пробы этого объекта анализа. Нестабильность состава объекта анализа – это нестабильность технологического процесса, сырья, сезонная изменчивость объектов экологического контроля. При этом разовая проба, отобранная от нестабильного сырья, например от руды, может сохранять свой состав неизменным в течение десятилетий.

Таблица 1.6. Рекомендуемые алгоритмы контроля стабильности для разных групп методик анализа и средств контроля

Группа методик	Средства контроля в одной серии		
	с одним значением концентрации	с несколькими значениями концентраций в одном поддиапазоне	с разными значениями концентраций в нескольких поддиапазонах
Показатели качества методик в поддиапазоне постоянны и выражены в абсолютных величинах	Алгоритм контроля в абсолютных единицах	Алгоритм контроля в абсолютных единицах	Алгоритм контроля в приведенных величинах
Показатели качества методик в поддиапазоне постоянны и выражены в относительных величинах	Алгоритм контроля в абсолютных или относительных величинах	Алгоритм контроля в относительных величинах	Алгоритм контроля в приведенных величинах
Показатели качества методик в поддиапазоне представлены в виде зависимостей от содержаний	Алгоритм контроля в абсолютных единицах или в приведенных величинах	Алгоритм контроля в приведенных величинах	Алгоритм контроля в приведенных величинах

Объекты анализа, представляющие собой продукты, изготовленные по определенной технологии, обычно достаточно стабильны. Для них, как правило, существует определенный ассортимент стандартных образцов: государственных и предприятий (организаций). Это позволяет использовать наиболее эффективные алгоритмы контроля с использованием образцов для контроля. В то же время во многих случаях возможности для создания стандартных образцов ограничены и даже, можно сказать, проблематичны, например в случае объектов окружающей среды, сточных вод.

Стабильная рабочая проба, отобранная в количестве, достаточном для проведения всей серии анализа, упрощает выполнение внутрилабораторного контроля, позволяет более достоверно выявлять грубые промахи. Стабильные пробы и стандартные образцы подходят для любой задачи контроля стабильности и для любых методик анализа, в том числе для методик, показатели качества результатов анализа которых заданы в виде зависимости от определяемых содержаний в поддиапазонах.

Оценку стабильности рабочих проб проводят с учетом времени контроля стабильности результатов анализа данных проб, что оговаривается в РМГ 76–2004. Контрольные карты рассчитаны на 30 (и более) контрольных процедур, период набора такого числа контрольных процедур составляет от нескольких недель до нескольких месяцев. Для периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа достаточно 5–6 контрольных процедур, выполненных в разные дни в условиях внутрилабораторной прецизионности. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку имеет дело с уже полученными контрольными

измерениями. Следовательно, если рабочие пробы стабильны в течение месяца (и более), их можно считать стабильными во всех случаях проведения внутрилабораторного контроля. Если проба и компонент стабильны хотя бы в течение нескольких дней, то методику определения по этому компоненту можно контролировать алгоритмами периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа.

Если пробы нестабильны, то нельзя одну отобранную пробу использовать в течение всего периода контроля. В этом случае для каждой отдельной контрольной процедуры приходится отбирать рабочую пробу вновь. Таким образом результаты для различных рабочих проб могут отличаться, колебаться по всему поддиапазону измерений, выбранному для контроля. Поэтому при необходимости рассчитать показатели качества результатов анализа для методик с абсолютными или относительными величинами показателей качества в поддиапазонах аналитик ограничен только соответствующими алгоритмами контроля (табл. 1.7). Для методик, показатели качества которых в поддиапазонах представлены в виде зависимости от содержаний, исполь-

Таблица 1.7. Рекомендации по использованию разных форм контроля стабильности результатов анализа в зависимости от стабильности рабочей пробы и наличия средств контроля в одном поддиапазоне измерений

Алгоритм	Стабильность рабочей пробы			Использование стандартного образца
	несколько часов	несколько суток	несколько недель	
Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа				
С образцом для контроля				+
С добавкой и одной рабочей пробой		+	+	
С добавкой и несколькими рабочими пробами	р	+	+	
Контроль стабильности с использованием контрольных карт				
С образцом для контроля				+
С добавкой	р	р	+	
С разбавлением	р	р	+	
С контрольной методикой	р	р	+	
Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку				
С образцом для контроля				н
С добавкой	н	н	н	
С разбавлением	н	н	н	
С контрольной методикой	н	н	н	

Примечание. (+) – подходит для методик любой группы; (р) – подходит только для соответствующих методик; (н) – неактуально, так как обрабатывают полученные результаты.

зование нестабильных рабочих проб связано с принципиальными затруднениями, которые придется устранять за счет увеличения срока стабильности пробы по анализируемому компоненту, например путем консервации пробы.

Использование нестабильных рабочих проб ограничивает контроль стабильности внутрилабораторной прецизионности только вариантами, в которых второй результат должен быть выполнен в достаточно короткий период времени, его нельзя откладывать на следующие смены или месяцы.

С учетом сказанного выше можно сформулировать цель (см. рис. 1.12) серии результатов анализа контрольных процедур, т. е. требования лаборатории к методике анализа на предстоящий период времени. Для достижения указанной цели с учетом ресурсов лаборатории необходимо решить следующие **задачи**:

- выбрать показатель качества результатов анализа (один или несколько), который необходимо контролировать;
- выбрать период контроля, который связан с частотой отбора и анализа рабочих проб;
- выбрать поддиапазон измерений (один или несколько), в котором осуществляется контроль.

Сформулированные задачи определяют **форму** внутрилабораторного контроля стабильности результатов анализа: ПППА, контрольные карты или ВСК по АП.

Контрольные карты (КК) наиболее эффективны, универсальны, наглядны, но требуют значительного числа контрольных процедур (15–35), и поэтому мало пригодны для контроля методик, по которым редко (несколько проб в квартал) выполняют анализы.

Форма ПППА рекомендуется для случаев, когда требуется достаточно быстро с минимальным числом контрольных процедур определить экспериментально обоснованные показатели качества результатов анализа: внутрилабораторную прецизионность, правильность.

Форму ВСК по АП используют для оценки качества результатов анализа за прошедший достаточно длительный период.

Формы контроля определяют группы алгоритмов (табл. 1.8). Выбор же конкретного алгоритма (см. табл. 1.6) определяется поставленной целью и средствами контроля (см. табл. 1.7).

Оценка экспериментально обоснованных показателей качества результатов анализа всегда проводится только в одном поддиапазоне концентраций мето-

Таблица 1.8. Формы внутрилабораторного контроля и группы алгоритмов при контроле погрешности результатов анализа

Форма контроля	Алгоритм контроля с использованием				
	образца для контроля	метода добавок	метода разбавления	метода разбавления и добавок	контрольной методики
КК	+	+	+	+	+
ПППА	+	+			
ВСК по АП	+	+	+	+	+

дики анализа. Для методик с постоянными показателями качества должны использоваться соответствующие им алгоритмы. Если используются несоответствующие алгоритмы, например для методики с постоянными абсолютными величинами показателей качества используется алгоритм в относительных величинах, то экспериментальная оценка может относиться только к одной концентрации. Для методик, у которых показатели качества представлены в виде зависимости от определяемых концентраций, оценка показателей качества на новый период контроля по РМГ 76 возможна только в одной точке (для одной концентрации). Оценка возможна при использовании любой формы контроля, число контрольных процедур должно быть достаточно большим и определяется по приложению Ж РМГ 76. Кроме того, в приложении В РМГ 76–2004 изложены два варианта специально организованных экспериментов по оценке показателей качества результатов анализа: с помощью набора образцов для оценивания и с применением метода добавок.

В соответствии с планом внутрилабораторного контроля на год ответственный сотрудник лаборатории на этапе планирования идентифицирует серию (ее название, обозначение, цель, показатели качества, поддиапазон, период, алгоритм); в зависимости от числа контрольных процедур определяет число контрольных анализов, обеспеченность их ресурсами (государственные стандартные образцы, аттестованные смеси), рассчитывает дополнительные расходы растворов, посуды, время работы приборов и сотрудников; распределяет это по календарным дням, сменам, исполнителям лаборатории, уточняет шифровку контрольных проб.

В процессе реализации серии контрольных процедур в соответствии с планом внутрилабораторного контроля ответственный сотрудник готовит контрольные пробы, шифрует их и выдает лаборантам среди обычных рабочих проб. Результаты этих анализов ответственный сотрудник переносит из рабочих журналов лаборантов в журнал учета контрольных процедур. В этом журнале накапливаются данные по каждой серии результатов анализа контрольных процедур, на их основе строят контрольные карты, выполняют расчеты по итогам серии, делают заключение о стабильности результатов анализа за период, рассчитывают показатели качества результатов анализа по данным за прошедший период, при необходимости назначают новые показатели качества на следующий период контроля.

На этапе реализации контроля стабильности наиболее ярко проявляется преимущество контрольных карт, которые позволяют не только оперативно фиксировать превышение линий предупреждения, действия (контрольных границ), но и выявлять тревожные признаки и изменения в динамике стабильности выполнения анализа. Это позволяет адекватно реагировать на все контрольные и тревожные признаки, выполняя корректирующие и предупреждающие действия, и тем самым держать процесс в статистически контролируемом состоянии. Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа дает ответ на вопрос о стабильности результатов анализа только после выполнения минимального числа контрольных процедур. Форма ВСК по АП в этом смысле еще менее продуктивна, так как итог подводят тогда, когда уже ни на что повлиять нельзя. Поэтому ВСК по АП проводят только в случае полной уверенности лаборатории в стабильности качества своих результатов.

1.7.3. Контрольные карты Шухарта

Для контроля стабильности результатов количественного химического анализа весьма широко используют контрольные карты Шухарта благодаря их универсальности, эффективности и наглядности. Применение контрольных карт Шухарта регламентируется ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004. Основные типы контрольных карт рассмотрены в ГОСТ Р 50779.42–99 «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта».

Контрольные карты можно разбить по группам алгоритмов, различающихся организацией расчетов отдельных контрольных процедур, которые совпадают с наименованиями алгоритмов оперативного контроля:

- контроль повторяемости;
- контроль внутрилабораторной прецизионности;
- контроль погрешности с образцами для контроля;
- контроль погрешности методом добавок;
- контроль погрешности методом разбавления;
- контроль погрешности методом разбавления совместно с методом добавок.

Каждая группа может содержать несколько алгоритмов, которые различаются между собой по виду представления результатов контрольных процедур:

- в абсолютных величинах определяемых содержаний;
- в относительных величинах;
- в приведенных величинах.

Алгоритмы контроля стабильности результатов измерений в единицах определяемых содержаний характеризуются расчетами в отдельных контрольных процедурах, полностью идентичными процедурам оперативного контроля. Эти расчеты просты, наглядны. Результаты контрольных процедур используют не только для контроля стабильности, но и для оценки показателей качества результатов анализа, которые могут быть установлены в качестве нормативов контроля на новый период контроля. Для методик, в которых показатели качества представлены в единицах измеряемых содержаний в одном поддиапазоне, достаточно одной серии результатов контрольных процедур. Для методик, показатели качества которых представлены в относительных величинах или в виде зависимости от содержаний в поддиапазоне, необходимо получить 2–3 серии результатов контрольных процедур с привязкой к началу, середине и концу поддиапазона измерений.

Алгоритмы контроля стабильности в относительных величинах характеризуются результатами контрольных процедур, которые затем делят на значения среднего результата (аттестованное значение; корень квадратный из суммы квадратов результатов анализа рабочих проб, проб с добавкой, разбавленных и т. п.). Пределы предупреждения карты Шухарта равны величине характеристики погрешности результатов анализа в относительных величинах. Этот вид алгоритмов контроля можно

рекомендовать для методик анализа с постоянными относительными величинами показателей качества результатов анализа в поддиапазоне, так как он дает возможность оценить показатели качества в относительных величинах. При этом результаты контрольных измерений могут быть разбросаны по поддиапазону или использовать несколько образцов контроля с разными аттестованными значениями для организации одной серии контрольных процедур.

Алгоритмы контроля стабильности в приведенных величинах характеризуются результатами контрольных процедур, которые делят на значение СКО повторяемости, СКО внутрилабораторной прецизионности или погрешности результатов анализа (корень квадратный из суммы погрешностей результатов анализа рабочих проб, проб с добавкой, разбавленных и т. п.) в зависимости от контролируемого показателя качества. Алгоритмы в приведенных величинах измерения можно рекомендовать для случаев, когда в одной серии контрольных процедур необходимо проверить стабильность показателей качества результатов анализа во всех поддиапазонах применимости методики анализа, причем независимо от типа методики. Но эти алгоритмы контроля не дают возможности оценить метрологические характеристики результатов анализа на новый период контроля.

Карты Шухарта – это графическое представление зависимости результатов контрольных процедур от времени (порядкового номера контрольной процедуры). На карты наносят три контрольные линии (среднюю, предупреждения, действия) при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, или пять контрольных линий (среднюю, верхнего и нижнего предела предупреждения, верхнего и нижнего предела действия) при контроле погрешности.

Результаты контрольных процедур при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности всегда положительные, так как их рассчитывают по модулю. Результаты контрольных процедур при контроле погрешности рассчитывают со своим знаком и откладывают по обе стороны от средней линии. Показатели качества результатов анализа, на основе которых рассчитывают значения контрольных линий, устанавливают заранее расчетным или экспериментальным путем на весь период контроля. Для каждой серии результатов анализа контрольных процедур заполняют информационную таблицу.

Информационные таблицы для карт Шухарта содержат:

- 1) общую характеристику серии:
 - название методики;
 - контролируемые показатели качества;
 - выбранный алгоритм;
 - поддиапазон концентраций;
- 2) данные по методике анализа:
 - объект анализа;
 - определяемый компонент;

- аббревиатура нормативного документа на методику, уточнение по методу;
 - единицы измерения концентрации;
 - значения показателей качества результатов анализа;
- 3) данные по серии:
- период заполнения контрольной карты;
 - аттестованные значения образца для контроля (используемый государственный стандартный образец или аттестованная смесь), степень разбавления, величина добавки;
 - значения пределов предупреждения, действия и средней линии по выбранному алгоритму контроля;
- 4) таблицу с экспериментальными данными;
- 5) тревожные и контрольные признаки.

Заполняемые формы информационных таблиц для построения контрольных карт, рекомендуемые в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2004, несколько отличаются. В РМГ 76-2004 кроме столбца «Примечание» («Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения») рекомендуется дополнительный столбец «Результаты интерпретации данных контрольных карт, требующих корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб». При этом в первом столбце фиксируют сообщение, которое является результатом анализа отдельной процедуры, во втором столбце указывают на тревожные признаки появления нестабильности, которые требуют анализа карты с учетом результатов предыдущих контрольных процедур.

После того как определены основные характеристики серии (в дальнейшем изменять их уже нельзя) и составлена информационная таблица для карты Шухарта, можно приступить к непосредственной реализации серии результатов анализа контрольных процедур. В соответствии с календарным планом выполнения контрольных процедур и выбранным алгоритмом контроля дают задания лаборантам на выполнение анализов в виде шифрованных контрольных проб. На основе полученных результатов контрольных определений формируют контрольные процедуры. Результаты контрольных процедур заносят в информационную таблицу и одновременно откладывают на контрольной карте в соответствии с ее номером. Результат каждой процедуры сравнивают с пределами предупреждения и действия, а также анализируют каждый раз график карты в целом с учетом результатов предыдущих процедур. Результаты этого анализа (тревожные и контрольные признаки [30]) заносят в соответствующие столбцы информационной таблицы.

В РМГ 76-2004 приведен ряд ситуаций или тревожных и контрольных признаков. При контроле повторяемости или контроле внутрилабораторной прецизионности:

- 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.

При контроле погрешности:

- 1) одна точка вышла за предел 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 обе стороны от средней линии, и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

Появление любого из описанных признаков – указание на наличие особых причин, которые должны быть проанализированы и скорректированы. Этот набор признаков можно принять за основу, но аналитики должны обращать внимание на любую необычную ситуацию расположения точек, которая может указывать на проявление особых (неслучайных) причин. Например, одной из таких неслучайных ситуаций расположения точек на контрольной карте может быть «четыре одинаковые точки подряд»; это – специфический тревожный признак. Он связан не с качеством продукции, а с организацией работ в лаборатории: загрублением результатов анализа, загрублением результатов контрольных процедур или с другими причинами [42].

Построение контрольных карт на практике в аналитической лаборатории рассмотрим на примерах.

Пример 1.1. Контроль повторяемости с использованием рабочих проб и алгоритма контроля в относительных единицах

Исходные данные. Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2.50–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. В документе на методику измерения издания 1996 г. даны метрологические характеристики, приведенные в табл. 1.9.

Предполагаем, что данная методика анализа давно используется в лаборатории, поэтому внедрение ее в лабораторию в целях оценки характеристик погрешности результатов анализа при реализации ее в конкретной лаборатории не проводилось. Для контроля стабильности приняты метро-

Таблица 1.9. Метрологические характеристики методики анализа

Диапазон измеряемых содержаний C , мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \Delta$, мг/дм ³	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D , мг/дм ³	Норматив оперативного контроля сходимости d , мг/дм ³
$0,1 \leq C \leq 1,0$	$0,30X$	$0,33X$	$0,23X$
$1,0 < C \leq 5,0$	$0,15X$	$0,17X$	$0,11X$
$5,0 < C \leq 10,0$	$0,10X$	$0,11X$	$0,9X$

Таблица 1.10. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Поддиапазоны концентраций C , мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \delta_{\text{л}}$, %	Предел внутрилабораторной прецизионности $R_{\text{л}}$, %	Предел повторяемости r , %
$0,1 \leq C \leq 1,0$	25	28	23
$0,1 < C \leq 5,0$	13	14	11
$5,0 < C \leq 10,0$	8	9	9

логические характеристики, приведенные в табл. 1.10, которые оценены согласно рекомендациям РМГ 76–2004 по формулам

$$\delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta \cdot 100/X, \quad R_{\text{л}} = 0,84 \cdot D \cdot 100/X, \quad r = d \cdot 100/X.$$

Цель контроля. Обеспечить контроль стабильности результатов анализа в условиях повторяемости. В качестве средств контроля выбраны рабочие пробы. Поэтому для анализа выдавали пробы очищенной сточной воды из различных точек отбора, но с содержанием железа в одном поддиапазоне концентраций – от 0,1 до 1,0 мг/дм³, для которого предел повторяемости постоянен и задан в относительных единицах: $r_{\text{отн}} = 23\%$ или $r = 0,23X_{\text{пр}}$, где $X_{\text{пр}}$ – среднее арифметическое значение двух параллельных проб. В качестве алгоритма контроля повторяемости выбираем алгоритм с построением карты Шухарта в относительных единицах.

В этом алгоритме результат контрольной процедуры в относительных долях рассчитывают по формуле

$$r_{\text{к}} = \frac{|X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}|}{X_{\text{пр}}},$$

где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения, выполненного в условиях повторяемости; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения, выполненного в тех же условиях; $X_{\text{пр}}$ – среднее арифметическое значение результатов контрольных определений.

По результатам серии предполагается расчет предела повторяемости на новый период контроля, поэтому число контрольных процедур в серии определяют по РМГ 76–2004 (приложение Ж, табл. Ж1). Для $n = 2$ при неопределенности

оценок не более 0,33 интерполяцией находим, что число контрольных процедур должно быть более 17; принимаем число процедур – 21.

Построение контрольной карты Шухарта. Сначала следует задать границы. Для этого, имея значение $r_{\text{отн}} = 0,23$ находят СКО повторяемости:

$$\sigma_{r, \text{отн}} = r_{\text{отн}} / 2,77 = 0,23 / 2,77 = 0,083.$$

Далее исходя из рекомендованных РМГ 76–2004 коэффициентов для $n = 2$ находят значения линий (границ) карты Шухарта:

- средняя линия

$$r_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,083 = 0,094;$$

- линия предела предупреждения

$$r_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,083 = 0,235;$$

- линия предела действия

$$r_{\text{д}} = 3,686 \cdot 0,083 = 0,306.$$

Значения этих границ откладывают на графике, на который затем последовательно наносят результаты контрольных процедур, представленные в табл. 1.11.



Рис. 1.13. Контрольная карта Шухарта в относительных единицах (отн. ед.) для контроля повторяемости по результатам определения массовой концентрации общего железа в очищенной сточной воде

Таблица 1.11. Результаты контрольных определений массовых концентраций железа в серии контрольных процедур для контроля повторяемости за второе полугодие 2009 г. при анализе различных рабочих проб

Номер процедуры	Результаты контрольных определений, мг/дм ³		Результат анализа $\chi_{\text{пр}}, \text{мг/дм}^3$	Результат контрольной процедуры r_k
	X_1	X_2		
1	0,135	0,111	0,123	0,195
2	0,203	0,239	0,221	0,163
3	0,739	0,691	0,715	0,067
4	0,194	0,236	0,215	0,195
5	0,746	0,632	0,689	0,165
6	0,170	0,181	0,176	0,062
7	0,342	0,389	0,366	0,128
8	0,514	0,546	0,530	0,060
9	0,490	0,517	0,504	0,054
10	0,887	0,853	0,870	0,039
11	0,462	0,477	0,470	0,032
12	0,158	0,162	0,160	0,025
13	0,869	0,841	0,855	0,032
14	0,347	0,364	0,356	0,048
15	0,987	0,951	0,969	0,037
16	0,289	0,263	0,276	0,094
17	0,913	0,938	0,926	0,027
18	0,411	0,427	0,419	0,038
19	0,565	0,537	0,551	0,051
20	0,796	0,774	0,785	0,028
21	0,822	0,856	0,839	0,040
Итого				$\Sigma r_k = 1,580$

Общий вид карты Шухарта по контролю повторяемости, построенный по данным табл. 1.11, приведен на рис. 1.13.

При анализе этой карты следует обратить внимание на то, что среди первых пяти результатов контрольных процедур четыре вышли за половинные пределы предупреждения. В целом процесс находится в стабильном состоянии.

Расчет значений показателя повторяемости на новый период по результатам, представленным в табл. 1.11 и на рис. 1.13, проводят по формуле

$$\sigma'_{r,\text{отн}} = \Sigma r_k / (1,128L) = 1,58 / (1,128 \cdot 21) = 0,067.$$

Полученное значение 0,067 меньше, чем использованное для назначения границ регулирования карты Шухарта $\sigma_{r,\text{отн}} = 0,083$: $\sigma'_{r,\text{отн}} < \sigma_{r,\text{отн}}$. Следовательно, рассчитанное значение предела повторяемости может быть назначено на следующий контрольный период для назначения границ регулирования карты Шухарта в целях ужесточения условий при контроле повторяемости. Однако лаборатория вправе оставить и старый предел повторяемости.

Контрольные карты повторяемости обычно строят, рассматривая результат контрольной процедуры по модулю

$$r_k = X_{\max} - X_{\min} = |X_1 - X_2|.$$

Иногда нужно знать расхождение результатов параллельных определений с учетом знака:

$$r_k = X_1 - X_2.$$

В этой ситуации карты Шухарта строят с пятью границами. Данный случай рассмотрен в примере 1.2.

Пример 1.2. Контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием образца для контроля

Исходные данные. Методика анализа – ГОСТ Р 52180–2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. Определяемый элемент – кадмий. В стандарте на метод приведены метрологические характеристики (табл. 1.12).

При внедрении ГОСТ Р 52180–2003 в лаборатории оценены и установлены в диапазоне от 0,0005 до 0,002 мг/дм³ показатели точности (%) результатов анализа питьевых вод на содержание кадмия, представленные в табл. 1.13.

Находим СКО повторяемости

$$\sigma_{r,\text{отн}} = r_{\text{отн}}/2,77 = 17/2,77 = 6\%$$

и СКО внутрилабораторной прецизионности

$$\sigma_{R,\text{л,отн}} = R_{\text{л,отн}}/2,77 = 34/2,77 = 12\%$$

Таблица 1.12. Метрологические характеристики методики анализа

Диапазон измерения массовой концентрации C кадмия, мг/дм ³	Границы относительной погрешности $\pm\delta$, %	Предел повторяемости при $n = 2$ $r_{\text{отн}}$, %	Предел воспроизводимости $R_{\text{отн}}$, %
$0,00010 \leq C \leq 0,00050$	40	35	50
$0,00050 < C \leq 0,0020$	30	25	40
$0,0020 < C \leq 0,0050$	25	20	30
$0,0050 < C \leq 1,0$	20	17	25

Таблица 1.13. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Поддиапазон концентрации C , мг/дм ³	Границы относительной погрешности $\pm\delta_{\text{л}}$, %	Предел повторяемости при $n = 2$ $r_{\text{отн}}$, %	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\text{л,отн}}$, %
$0,00050 < C \leq 0,0020$	23	17	34

В лаборатории планируется проводить контроль стабильности с использованием образца для контроля, получая результаты в условиях повторяемости и в условиях внутрилабораторной прецизионности.

При проверке стабильности в условиях повторяемости параллельно проверяют стабильность работы ультрафиолетового облучателя, используемого при проведении измерений методом инверсионной вольтамперометрии с применением компьютеризированного вольтамперометрического анализатора СТА (ООО «ИТМ», г. Томск). В данном анализаторе используют три электрохимические ячейки, т. е. параллельно можно проводить измерения аналитических сигналов трех параллельных проб. У сотрудников лаборатории возникло подозрение, что облучение проб, находящихся в разных ячейках, в процессе «старения» ультрафиолетовой лампы происходит неравномерно по длине лампы. Поэтому эксперимент проведен с использованием двух параллельных определений: первый результат – это результат анализа пробы в ячейке у основания лампы, второй – у вершины лампы. Результат контрольной процедуры $r_k = (X_1 - X_2)$ должен показать наличие систематических отклонений, если таковые имеются. Образец для контроля готовили из питьевой водопроводной воды с содержанием кадмия менее $0,0001 \text{ мг/дм}^3$, в который вводили $0,001 \text{ мг/дм}^3$ ионов кадмия. Этот образец готовили каждую неделю. Считали, что принятое опорное значение $C = 0,001 \text{ мг/дм}^3$.

В ходе выполнения работ с данным образцом для контроля получены результаты 30 анализов содержания кадмия в питьевой воде. Проводили по два параллельных определения. Несмотря на то что методика анализа характеризуется постоянством метрологических характеристик в относительных единицах, контрольные карты Шухарта построены в абсолютных единицах:

- для повторяемости;
- внутрилабораторной прецизионности;
- погрешности с использованием образца для контроля.

Используя принятое опорное значение $0,001 \text{ мг/дм}^3$ и характеристики погрешности результатов анализа (в процентах), проводим расчет границ для построения контрольных карт Шухарта в абсолютных величинах. Используем относительные величины $\sigma_{R_{\text{дл}}, \text{отн}} = 12\%$; $\sigma_{r, \text{отн}} = 6\%$, $\Delta_c = 0$, которые переводим в абсолютные значения для данного опорного параметра:

- повторяемость

$$\sigma_r = 6/100 \cdot 0,001 = 0,00006 \text{ мг/дм}^3,$$

$$r_{\text{д}} = \sigma_r \cdot 2,8 = 0,00006 \cdot 2,8 = 0,00017 \text{ мг/дм}^3$$

или

$$r_{\text{д}} = (r_{\text{отн}}/100)C = 17/1000,001 = 0,00017 \text{ мг/дм}^3;$$

- внутрилабораторная прецизионность

$$\sigma_{R_{\text{дл}}} = 12/100 \cdot 0,001 = 0,00012 \text{ мг/дм}^3,$$

$$R_{\text{л}} = \sigma_{R_{\text{л}}} \cdot 2,8 = 0,00012 \cdot 2,8 = 0,00034 \text{ мг/дм}^3$$

или

$$R_{\text{л}} = (\sigma_{R_{\text{л,отн}}}/100)C = (34/100) \cdot 0,001 = 0,00034 \text{ мг/дм}^3;$$

- погрешности

$$\Delta_{\text{л}} = (\delta_{\text{л}}/100)C = (23/100) \cdot 0,001 = 0,00023 \text{ мг/дм}^3.$$

Полученные в течение 4 месяцев результаты для контроля повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности даны в табл. 1.14.

Контроль повторяемости. Для используемого образца для контроля с аттестованным значением $C = 0,001 \text{ мг/дм}^3$ абсолютное значение предела повторяемости $r = (r_{\text{отн}}/100)C = 0,00017 \text{ мг/дм}^3$.

Проведем расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля повторяемости с пятью линиями. Для простоты построения графика перейдем от $[\text{мг/дм}^3]$ к $[\text{мкг/дм}^3]$:

$$r_{\text{ср}} = 0 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$r_{\text{пр}} = \pm r = \pm 0,00017 \text{ мг/дм}^3 = \pm 0,17 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$r_{\text{д}} = \pm 1,5r = 1,5 \cdot 0,00017 = \pm 0,00026 \text{ мг/дм}^3 = \pm 0,26 \text{ мкг/дм}^3.$$

Полученные границы и результаты контрольных процедур в абсолютных единицах определений (мкг/дм^3) нанесены на карту Шухарта контроля повторяемости, которая приведена на рис. 1.14.



Рис. 1.14. Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости в единицах измеряемых содержаний с пятью линиями (с учетом знака контрольной процедуры) по результатам определения кадмия в питьевой воде

Таблица 1.14. Результаты параллельных определений и контрольных процедур для построения контрольных карт Шухарта (в абсолютных величинах) повторяемости и промежуточной прецизионности с тремя и пятью линиями

Номер процедуры	Результаты параллельных определений, мг/дм ³		$X_{пр} (X_i)$, мг/дм ³	$r_k = (X_1 - X_2)$, мг/дм ³	$r_k = X_1 - X_2 $, мг/дм ³	$R_k = X_{i-1} - X_i $, мг/дм ³
	X_1	X_2				
1	0,000800	0,000826	0,000813	-0,000026	0,000026	—
2	0,001120	0,001010	0,001065	0,000110	0,000110	0,000252
3	0,001100	0,001000	0,001050	0,000100	0,000100	0,000015
4	0,000988	0,000980	0,000984	0,000080	0,000080	0,000066
5	0,001280	0,001180	0,001230	0,000100	0,000100	0,000246
6	0,000998	0,001100	0,001049	-0,000102	0,000102	0,000181
7	0,001003	0,000917	0,000960	0,000860	0,000086	0,000089
8	0,001057	0,001006	0,001032	0,000051	0,000051	0,000072
9	0,000995	0,000875	0,000935	0,000120	0,000120	0,000097
10	0,001000	0,000963	0,000982	0,000037	0,000037	0,000047
11	0,001080	0,001039	0,001060	0,000041	0,000041	0,000078
12	0,001111	0,001000	0,001056	0,000111	0,000111	0,000004
13	0,001230	0,001048	0,001139	0,000182	0,000182	0,000083
14	0,001001	0,001110	0,001056	-0,000109	0,000109	0,000083
15	0,001003	0,000891	0,000947	0,000112	0,000112	0,000109
16	0,000798	0,001119	0,000958	-0,000321	0,000321	0,000011
17	0,000967	0,000999	0,000983	-0,000032	0,000032	0,000025
18	0,001196	0,001082	0,001139	0,000114	0,000114	0,000156
19	0,001051	0,001027	0,001039	0,000024	0,000024	0,000100
20	0,000836	0,001030	0,000933	0,000194	0,000194	0,000106
21	0,001136	0,001009	0,001072	0,000127	0,000127	0,000139
22	0,001103	0,000888	0,000996	0,000215	0,000215	0,000076
23	0,001240	0,001020	0,001130	0,000220	0,000220	0,000134
24	0,001007	0,001015	0,001011	-0,000008	0,000008	0,000119
25	0,000937	0,000968	0,000952	-0,000031	0,000031	0,000059
26	0,001049	0,000913	0,000981	0,000136	0,000136	0,000029
27	0,001107	0,001035	0,001071	0,000072	0,000072	0,000090
28	0,000100	0,000905	0,000952	0,000095	0,000095	0,000119
29	0,001077	0,001030	0,001054	0,000047	0,000047	0,000102
30	0,000922	0,001048	0,000985	-0,000126	0,000126	0,000069

Анализ контрольной карты показывает, что систематическая погрешность не проявляется, поскольку результаты контрольных процедур находятся по обе стороны от средней линии. Отсюда следует вывод об одинаковом процессе облучения проб во всех электрохимических ячейках. Однако следует обратить внимание на все признаки нестабильности.

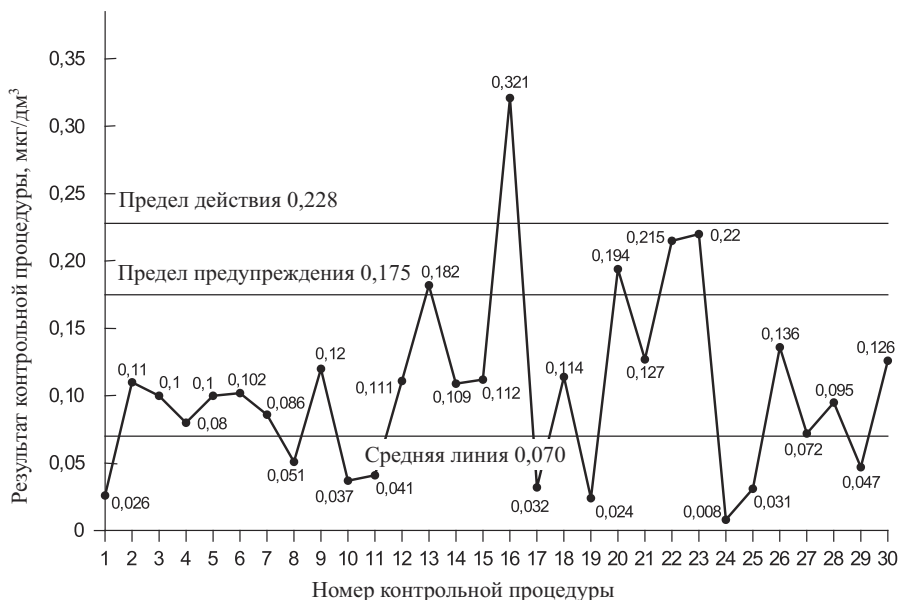


Рис. 1.15. Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости в единицах измеряемых содержаний с тремя линиями по результатам определения кадмия в питьевой воде

Для сравнения на рис. 1.15 приведена карта Шухарта для контроля повторяемости с тремя линиями, на которой результат контрольной процедуры рассчитывают по модулю.

Расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля повторяемости с тремя линиями проводят аналогично примеру 1.1:

$$r_{\text{ср}} = 1,128\sigma_r = 1,128 \cdot 0,00006 = 0,0000697 =$$

$$= 0,000070 \text{ мг/дм}^3 = 0,070 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$r_{\text{пр}} = 2,834\sigma_r = 2,834 \cdot 0,00006 = 0,0001751 =$$

$$= 0,000175 \text{ мг/дм}^3 = 0,175 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$r_{\text{д}} = 3,686\sigma_r = 3,686 \cdot 0,00006 = 0,0002278 =$$

$$= 0,000228 \text{ мг/дм}^3 = 0,228 \text{ мкг/дм}^3.$$

Анализ контрольных карт повторяемости (см. рис. 1.14, 1.15) показывает, что в целом говорить о стабильности результатов контрольных процедур в условиях повторяемости нет оснований. В данном эксперименте одна (16-я) точка вышла за предел действия; две (22- и 23-я) из трех последовательных находятся выше предела предупреждения; четыре (20, 21, 22 и 23-я) из пяти последовательных точек находятся выше половинной зоны предупреждения.

После построения контрольной карты повторяемости целесообразно рассчитать новое значение показателя повторяемости. Для этого используем результаты расчета контрольных процедур серии с тремя линиями:

$$\sigma'_r = \Sigma r_k / (1,128L) = \Sigma (0,000026 + 0,00011 + \dots + 0,000126) / (1,128 \cdot 30) = 0,000090 \text{ мг/дм}^3.$$

Сравнивая полученное значение $\sigma'_r = 0,000090 \text{ мг/дм}^3$ с тем, которое было использовано для назначения границ $\sigma_r = 0,000060 \text{ мг/дм}^3$, необходимо для дальнейшей работы оставить прежние границы. При проведении анализов следует обратить внимание сотрудников на соблюдение условий повторяемости. В этом случае целесообразно перестроить карту повторяемости, используя границы, рассчитанные из предела повторяемости, указанного в методике анализа.

Контроль внутрилабораторной прецизионности. По данным, приведенным в табл. 1.13 и 1.14, построим карту контроля стабильности текущих результатов в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля внутрилабораторной прецизионности с тремя линиями проводим по формулам

$$R_{cp} = 1,128\sigma_R = 1,128 \cdot 0,00012 = 0,000135 \text{ мг/дм}^3 = 0,135 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$R_{np} = 2,834\sigma_R = 2,834 \cdot 0,00012 = 0,000340 \text{ мг/дм}^3 = 0,340 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$R_d = 3,686\sigma_R = 3,686 \cdot 0,00012 = 0,000440 \text{ мг/дм}^3 = 0,440 \text{ мкг/дм}^3.$$

Результаты текущих расхождений, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, рассчитанные по формуле $R_k = |X_{i-1} - X_i|$, приведены в табл. 1.14. По этим данным строим карту Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности (мкг/дм^3), которая приведена на рис. 1.16.

Анализ карты Шухарта по контролю внутрилабораторной прецизионности показывает, что ни одна точка не вышла ни за линию действия, ни за линию предупреждения. Это говорит о стабильности результатов контрольных измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности.

По полученным результатам контрольных процедур можно оценить показатель внутрилабораторной прецизионности:

$$\begin{aligned} \sigma'_{Rл} &= \Sigma R_k / (1,128L) = \\ &= \Sigma (0,000252 + 0,000015 + \dots + 0,000069) / (1,128 \cdot 29) = 0,000090 \text{ мг/дм}^3. \end{aligned}$$

Для назначения границ предупреждения и действия карты Шухарта использовали $\sigma_{Rл} = 0,00012$; следовательно $\sigma'_{Rл} < \sigma_{Rл}$, что подтверждает стабильность результатов.

Контроль погрешности. По результатам приведенного выше эксперимента можно также построить карту по контролю погрешности. Результаты контрольных процедур, рассчитанные по формуле: $K_k = X_{np} - C$, приведены в табл. 1.15.

Расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля погрешности с использованием образца для контроля прово-

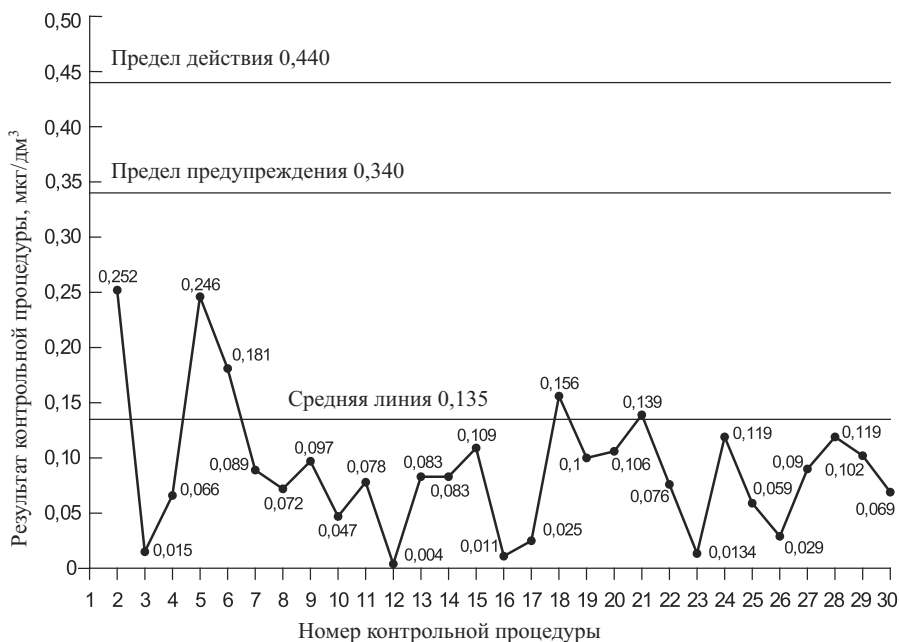


Рис. 1.16. Контрольная карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности в единицах измеряемых содержаний с тремя линиями по результатам определения кадмия в питьевой воде

дим по формулам (для простоты построения графика переведем [мг/дм³] в [мкг/дм³]):

$$K_{\text{ср}} = 0 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$K_{\text{пр}} = \pm \Delta_{\text{л}} = \pm 0,000230 \text{ мг/дм}^3 = \pm 0,230 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$K_{\text{д}} = \pm 1,5 \Delta_{\text{л}} = \pm 1,5 \cdot 0,000230 = \pm 0,00035 \text{ мг/дм}^3 = \pm 0,350 \text{ мкг/дм}^3.$$

Границы и значения результатов контрольных процедур (мкг/дм³) откладываем на контрольной карте Шухарта, приведенной на рис. 1.17.

Анализ карты подтверждает стабильность результатов контрольных процедур. Проводим расчет характеристики погрешности результатов анализа по результатам контрольных процедур:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{л}} &= \Sigma |K_{\text{к}}| / L = \Sigma (0,000187 + 0,000065 + \dots + 0,000015) / 30 = \\ &= 0,000063 \text{ мг/дм}^3. \end{aligned}$$

Для назначения границ было использовано $\Delta_{\text{л}} = 0,00023 \text{ мг/дм}^3$; следовательно, $\Delta_{\text{л}}^* < \Delta_{\text{л}}$, что подтверждает стабильность результатов.

На новый период можно оставить прежние границы. Если лаборатория постоянно работает над улучшением компетентности в проведении аналитических работ, то целесообразно на новый период использовать границы, рассчитанные из полученного значения $\Delta_{\text{л}}$.

Таблица 1.15. Результаты контрольных процедур для построения контрольных карт Шухарта (в абсолютных величинах) с использованием ОК с аттестованным значением $C = 0,0010 \text{ мг/дм}^3$

Номер процедуры	$X_{\text{пр}}, \text{ мг/дм}^3$	$K_{\text{к}} = X_{\text{пр}} - C, \text{ мг/дм}^3$
1	0,000813	-0,000187
2	0,001065	0,000065
3	0,001050	0,000050
4	0,000984	-0,000016
5	0,001230	0,000230
6	0,001049	0,000049
7	0,000960	-0,000040
8	0,001032	0,000032
9	0,000935	-0,000065
10	0,000982	-0,000018
11	0,001060	0,000060
12	0,001056	0,000056
13	0,001139	0,000139
14	0,001056	0,000056
15	0,000947	-0,000053
16	0,000958	-0,000042
17	0,000983	-0,000017
18	0,001139	0,000139
19	0,001039	0,000039
20	0,000933	-0,000067
21	0,001072	0,000072
22	0,000996	-0,000004
23	0,001130	0,000130
24	0,001011	0,000011
25	0,000952	-0,000048
26	0,000981	-0,000019
27	0,001071	0,000071
28	0,000952	-0,000048
29	0,001054	0,000054
30	0,000985	-0,000015

Пример 1.3. Контроль погрешности с использованием образцов для контроля (ОК) в единицах определяемых содержаний

Исходные данные. Определяемый показатель – массовая концентрация хлористых солей в нефти. Методика анализа ГОСТ 21534–76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей (метод А). Метрологические характеристики методики анализа приведены в табл. 1.16.

В конкретной лаборатории расчетным путем оценены и приняты в качестве метрологических характеристик результатов анализа значения, приведенные в табл. 1.17.



Рис. 1.17. Карта Шухарта для контроля погрешности результатов анализа с использованием образца для контроля в единицах определяемых содержаний с пятью линиями по результатам определения кадмия в питьевой воде

Таблица 1.16. Метрологические характеристики методики анализа

Поддиапазон концентрации, мг/дм ³	Сходимость d
<10	1,5 мг/дм ³
10–50	3,0 мг/дм ³
50–200	6,0 мг/дм ³
200–1000	25,0 мг/дм ³
>1000	4%

Таблица 1.17. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Поддиапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Границы показателя погрешности $\pm \Delta_n$ или $\pm \delta_n$	Предел повторяемости $\pm r$	Предел внутривлабораторной прецизионности $\pm R_n$
3–10	2,1 мг/дм ³	1,5 мг/дм ³	3,0 мг/дм ³
10–50	4,2 мг/дм ³	3,0 мг/дм ³	6,0 мг/дм ³
50–200	8,4 мг/дм ³	6,0 мг/дм ³	12,0 мг/дм ³
200–1000	35,4 мг/дм ³	25,0 мг/дм ³	50,0 мг/дм ³
1000–5000	5,6%	4%	8%

Образец для контроля – стандартный образец массовой концентрации хлористых солей в нефти, ГСО 8184–2002 (ХС-2) с аттестованной концентрацией $(7,6 \pm 0,4)$ мг/дм³.

Алгоритм контроля – контроль погрешности с использованием карты Шухарта с применением образца для контроля в единицах определяемых содержаний.

Для построения карты Шухарта следует задать границы, которые рассчитывают на основе $\Delta_{\text{л}} = 2,1$ мг/дм³ для данного образца для контроля (поддиапазон 3–10 мг/дм³):

- средняя линия:

$$K_{\text{ср}} = 0;$$

- линия предупреждения:

$$K_{\text{пр}} = 1 \cdot \Delta_{\text{л}} = 1 \cdot 2,1 = 2,1 \text{ мг/дм}^3;$$

- линия действия:

$$K_{\text{д}} = 1,5 \cdot \Delta_{\text{л}} = 1,5 \cdot 2,1 = 3,15 = 3,2 \text{ мг/дм}^3.$$

Значения этих границ откладывают на карте Шухарта (рис. 1.18). Затем последовательно наносят результаты контрольных процедур, представленные в табл. 1.18.



Рис. 1.18. Карта Шухарта для контроля погрешности результатов анализа с использованием ОК (в единицах определяемых содержаний) по результатам определения хлористых солей в нефти

Таблица 1.18. Результаты контрольных определений хлористых солей в нефти для ОК ($C = 7,6 \text{ мг/дм}^3$), полученные в первом полугодии 2006 г.

Номер процедуры	Результаты контрольных определений, мг/дм ³		Результат анализа, мг/дм ³	Результат контрольной процедуры, мг/дм ³
	X_1	X_2		$X_{\text{пр}} - C$
1	8,0	7,8	7,9	0,3
2	7,0	7,2	7,1	-0,5
3	7,4	7,0	7,2	-0,4
4	7,0	8,4	7,7	0,1
5	6,6	5,4	6,0	-1,6
6	7,1	6,1	6,6	-1,0
7	8,1	8,1	8,1	0,5
8	9,5	9,1	9,3	1,7
9	8,8	8,2	8,5	0,9
10	7,7	7,1	7,4	-0,2
11	6,6	5,6	6,1	-1,5
12	6,4	5,2	5,8	-1,8
13	6,8	6,0	6,4	-1,2
14	7,2	7,0	7,1	-0,5
15	7,1	8,5	7,8	0,2
16	9,0	7,6	8,3	0,7
17	8,2	7,6	7,9	0,3
18	7,5	6,9	7,2	-0,4
19	7,1	6,7	6,9	-0,7
20	7,2	7,6	7,4	-0,2
21	7,1	7,9	7,5	-0,1
22	7,5	7,9	7,7	0,1
23	7,9	7,7	7,8	0,2
24	8,4	8,8	8,6	1,0
25	9,9	9,3	9,6	2,0
26	8,8	7,4	8,1	0,5
27	8,1	6,9	7,5	-0,1
28	7,3	6,9	7,1	-0,5
29	8,5	8,1	8,3	0,7
30	8,7	8,1	8,4	0,8

Анализ контрольной карты показывает, что нет оснований говорить, о нестабильности результатов контрольных процедур, хотя есть точка (25-я), завершающая шесть возрастающих точек подряд.

Пример 1.4. Контроль погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (в относительных величинах)

Исходные данные. Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2.50–96 издания 2004 г. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего

железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (табл. 1.19).

Объект анализа – очищенная сточная вода; компонент – общее железо; единица определения – мг/дм³.

Таблица 1.19. Метрологические характеристики методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \delta, \%$	Предел воспроизводимости $R, \%$	Предел повторяемости $r, \%$
0,1–1,0	30	34	22
1,0–5,0	15	17	11
5,0–10,0	10	11	8

В лаборатории расчетным путем оценены и приняты в качестве метрологических характеристик результатов анализа значения, приведенные в табл. 1.20.

Таблица 1.20. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Поддиапазон определяемых концентраций, мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \delta_n, \%$	Предел внутрилабораторной прецизионности $\pm R_n, \%$	Предел повторяемости $\pm r, \%$
0,1–1,0	25	29	22
1,0–5,0	13	14	11
5,0–10,0	8,4	9,2	8

Поскольку методика отличается постоянством метрологических характеристик в процентах в поддиапазонах, для контроля стабильности погрешности результатов выбираем контроль погрешности с использованием карты Шухарта с применением метода добавок совместно с методом разбавления в относительных величинах (долях).

Эксперимент проводили в течение первого полугодия 2010 г. на одной и той же стабильной рабочей пробе очищенной сточной воды с содержанием общего железа около 3 мг/дм³. Принято решение разбавить пробу в 2 раза, что приведет к получению результатов около 1,5 мг/дм³. Добавка равна 1,5 мг/дм³.

Для построения карты Шухарта следует задать границы, которые для данного поддиапазона концентраций (1–5 мг/дм³) рассчитывают на основе $\delta_d = 13\%$.

Средняя линия: $K_{cp} = 0$.

Линия предупреждения, отн. вел.:

$$K_{np} = 1 \cdot 0,01 \cdot \delta_d = 1 \cdot 0,01 \cdot 13 = 0,13.$$

Линия действия, отн. вел.:

$$K_d = 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d = 1,5 \cdot 0,01 \cdot 13 = 0,195 = 0,20.$$

Расчет результата контрольной процедуры в относительных величинах проведем по формуле

$$K_k = \frac{X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d}{\sqrt{X_{рд}^2 + (\eta - 1)^2 X_p^2 + X_{пр}^2}},$$

где $X_{пр}$ – результат контрольного определения в рабочей пробе, мг/дм³; C_d – добавка, мг/дм³; X_p – результат определения разбавленной пробы, мг/дм³; $X_{рд}$ – результат контрольного определения разбавленной пробы с добавкой, мг/дм³; η – коэффициент разбавления.

В качестве примера рассчитаем результат контрольной процедуры для первого эксперимента

$$K_k = \frac{3,38 + (2 - 1) \cdot 1,78 - 3,36 - 1,5}{\sqrt{3,38^2 + (2 - 1)^2 \cdot 1,78^2 + 3,36^2}} = 0,05896 = 0,06.$$

Все полученные в ходе анализа данные представлены в табл. 1.21.

По данным табл. 1.21 построена карта Шухарта, которая представлена на рис. 1.19.



Рис. 1.19. Контрольная карта Шухарта для контроля стабильности погрешности по алгоритму с использованием метода разбавления совместно с методом добавок (в относительных величинах) по результатам определения общего железа в очищенной сточной воде

Таблица 1.21. Результаты анализа проб очищенной сточной воды на содержание общего железа и результаты контрольных процедур (в относительных величинах) для серии контрольных процедур в поддиапазоне от 1 до 5 мг/дм³ при контроле погрешности по алгоритму с применением метода разбавления ($\eta = 2$) пробы совместного с методом добавок ($C_d = 1,5$ мг/дм³), выполненные в первом полугодии 2006 г.

Номер процедуры	Результаты анализа, мг/дм ³			Результат контрольной процедуры
	рабочей пробы	разбавленной пробы	разбавленной пробы с добавкой	
	$X_{пр}$	X_p	$X_{рд}$	
1	3,36	1,78	3,38	0,06
2	2,75	1,33	2,91	0,00
3	3,03	1,45	2,94	-0,03
4	2,44	1,55	2,99	0,14
5	3,08	1,56	2,98	-0,01
6	3,12	1,37	3,33	-0,06
7	3,17	1,89	3,07	0,06
8	3,43	1,49	3,11	-0,07
9	3,59	1,77	3,14	-0,04
10	3,55	1,56	3,16	-0,07
11	3,78	1,51	3,09	-0,13
12	2,99	1,49	2,99	0,00
13	3,03	1,52	2,88	-0,03
14	3,06	1,54	2,57	-0,11
15	2,86	1,63	2,49	-0,06
16	2,97	1,61	2,91	0,01
17	3,04	1,73	3,02	0,05
18	3,02	1,68	3,23	0,08
19	3,09	1,57	3,14	0,03
20	2,98	1,46	3,05	0,01
21	3,00	1,45	3,01	-0,01
22	2,85	1,49	3,08	0,05
23	3,11	1,53	2,87	-0,05
24	3,07	1,54	2,96	-0,02
25	3,03	1,48	2,92	-0,03
26	2,94	1,51	3,04	0,02
27	2,90	1,55	3,01	0,04
28	2,87	1,47	3,07	0,04
29	3,13	1,56	3,06	0,00
30	3,11	1,54	3,03	-0,01

Из анализа данной карты следует, что здесь нет ситуаций, указывающих на нестабильность процесса получения результатов анализа контрольных процедур.

Рассмотренные выше примеры по построению контрольных карт Шухарта могут быть использованы в практической деятельности любой аналитической лаборатории для контроля стабильности результатов анализа. Это – один из видов статистического контроля. Другие способы статистического контроля рассмотрены далее.

1.7.4. Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа

Периодическую проверку подконтрольности процедуры выполнения анализа организуют для проверки соответствия оцененных характеристик погрешности (систематической погрешности лаборатории и внутрилабораторной прецизионности) значениям, установленным при реализации конкретной методики в лаборатории, тем самым проверяется стабильность результатов анализа, выполняемых по этой методике в лаборатории.

Данная форма контроля стабильности привлекательна возможностью за сравнительно короткий срок получить экспериментально обоснованный ответ на вопрос стабилен процесс или нет. Но при этом (при небольшом числе процедур) не позволяет оценить метрологические характеристики результатов анализа. Кроме того, контролируемая методика анализа должна обязательно характеризоваться случайной (показатель воспроизводимости) и систематической (показатель правильности) составляющими погрешности.

Реализация данной формы контроля проводится на основе специально планируемого эксперимента. Как и для контрольных карт, для каждой серии результатов анализа контрольных процедур заполняют информационную таблицу для ПППА, устанавливая контролируемый период, в течение которого проводят ПППА.

Информационные таблицы для ПППА содержат

- 1) общую характеристику серии:
 - название методики;
 - контролируемые показатели качества;
 - выбранный алгоритм;
 - диапазон/поддиапазон концентраций;
- 2) данные по методике анализа:
 - объект анализа;
 - определяемый компонент;
 - аббревиатура нормативного документа на методику, уточнение по методу;
 - единицы измерения концентрации;
 - значения показателей качества результатов анализа:
 - внутрилабораторная прецизионность,
 - правильность;
- 3) данные по серии:
 - период заполнения контрольной карты;
 - аттестованные значения образца для контроля (используемый государственный стандартный образец или аттестованная смесь), величина добавки;
 - таблица с экспериментальными данными;

- результаты расчетов, необходимые для оценки стабильности процесса анализа;
- вывод.

В зависимости от особенностей методики анализа, наличия средств контроля, ПППА может быть организован с применением образца для контроля, метода добавок, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа, но чаще всего используют два первых метода.

Экспериментальное осуществление алгоритмов ПППА с образцом для контроля и с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы не отличается от аналогичных алгоритмов карт Шухарта. Для нестабильных рабочих проб предлагаются алгоритмы с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб (в единицах определяемых концентраций и в относительных величинах), в которых исходную рабочую пробу анализируют дважды в условиях внутрилабораторной прецизионности.

По результатам контрольных процедур, входящих в серии ПППА, можно рассчитать показатели погрешности, правильности и внутрилабораторной прецизионности на новый период контроля. Для этого серия должна содержать достаточное число результатов контрольных процедур, рассчитываемое на основе РМГ 76–2004 (приложение Ж, табл. ЖЗ).

На рис. 1.20 приведена форма регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа по РМГ 76–2004 (приложение Л, табл. ЛЗ), реализованная в лабораторной информационной системе «Химик-аналитик», с примером заполнения.

Результаты контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением ОК											
Контролируемый период	НД на методику анализа	Шифр пробы	Показатель	Аттестованное значение ОК, С	Результаты контрольных измерений, Хпр	Среднее значение Хср	СКО, Sx	Норматив контроля внутр. прецизионности, Квп	Мат. оценка системат. погрешности лаб-рин, Вл	Норматив контроля правильности, Кп	Выводы по результатам контроля
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
01.04.06	ПНД Ф 14.1.2.3.95	Хпр1	Азот нитритов в сточной воде	0,15	0,152	0,149	0,005	0,0053	-0,00067	0,0028	Удовл.
01.05.06		Хпр2			0,135						
		Хпр3			0,152						
		Хпр4			0,141						
		Хпр5			0,149						
		Хпр6			0,148						
		Хпр7			0,15						
		Хпр8			0,151						
		Хпр9			0,152						
		Хпр10			0,149						
		Хпр11			0,151						
		Хпр12			0,154						
		Хпр13			0,152						
		Хпр14			0,151						
		Хпр15			0,153						

Рис. 1.20. Форма представления серии результатов контроля при проверке подконтрольности процедуры анализа с применением ОК по результатам определения содержания нитритов в сточной воде

1.7.5. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку

Контроль стабильности результатов анализа с использованием выборочного статистического контроля (ВСК) по альтернативному признаку обеспечивает контроль погрешности и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа. Экспериментальное осуществление алгоритмов ВСК в рамках одной контрольной процедуры аналогично алгоритмам оперативного контроля карт Шухарта. Число контрольных процедур в серии может быть разным, поскольку зависит от объема контролируемой совокупности результатов анализа рабочих проб (объема партии – N) и цели серии. Если предполагается оценка показателей качества на новый период, то число контрольных процедур в серии с использованием алгоритмов ВСК должно соответствовать РМГ 76–2004 (приложение Ж, табл. Ж2 или Ж3).

При разработке плана контроля стабильности результатов анализа с помощью ВСК планируют сбор и обобщение результатов отдельных шифрованных контрольных определений, которые случайным образом распределяют среди рабочих проб. Анализ серии ВСК проводят, рассматривая документированные результаты контрольных определений (число которых определяют по РМГ 76–2004, табл. 16 или 17). С помощью этих таблиц определяют нормативы контроля ВСК – приемочное (h) и браковочное (h') числа для серии, с которыми сравнивают число дефектных результатов (h_k) контрольных процедур в серии (выборке).

Контроль стабильности считают удовлетворительным, если $h_k \leq h$, и неудовлетворительным, если $h_k \geq h'$. При удовлетворительном результате его распространяют на всю совокупность рабочих проб, выполненных за контрольный период. При неудовлетворительном результате ВСК может быть решено провести повторный ВСК результатов анализа партии рабочих проб или установить для последующей выборки более жесткий уровень контроля качества.

Если удовлетворительный результат получен подряд в десяти партиях (контролируемых периодах), то можно перейти от нормального контроля к ослабленному контролю на основании подсчета общего числа дефектных процедур в 10 выборках; их должно быть не более предельного числа (РМГ 76–2004, табл. 18).

Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку существенно проигрывает картам Шухарта в наглядности, отвечая только (да/нет) на вопрос о стабильности результатов анализа. Его можно рекомендовать использовать для различных отчетов по деятельности лаборатории, показывая, что лаборатория достаточно стабильно получает удовлетворительные результаты контрольных процедур по определенной методике анализа. Особенностью ВСК является то, что он может проводиться «задним числом», за длительный период – за несколько прошедших месяцев или лет. Результаты контрольных определений могут быть взяты из журнала учета контрольных процедур, которые не обязательно планировались под ВСК.

Формы для регистрации результатов контроля с помощью ВСК по АП внутрилабораторной прецизионности рекомендованы в РМГ 76–2004 (приложение М) и реализованы в лабораторной информационной системе «Химик-аналитик» (пример представлен на рис. 1.21).

Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку внутрилабораторной прецизионности											
Контро- лируемый период	ИД на методику анализа	Шифр пробы	Показа- тель	Результаты контрольных измерений		Результат контрольн. процедуры Р _к	Норматив контроля R	Отметка о дефектном результате контрольн. процедуры	Принё- точное числе h	Число дефектных результатов контрольных процедур h _к	Выводы по резуль- татам контроля
				перв. X1	повт. X2						
10.05.03 10.05.03	ПНД Ф 14:2:4.130-98	Г.122 1а-Цинк	Цинк в сточной воде	2,77	2,41	0,36	0,78	Удов	1	1	Удов
		Г.122 2а-Цинк		2,41	2,47	0,06	0,73	Удов			
		Г.122 3а-Цинк		2,47	2,43	0,04	0,74	Удов			
		Г.122 4а-Цинк		2,43	2,83	0,4	0,79	Удов			
		Г.122 5а-Цинк		2,83	2,98	0,15	0,87	Удов			
		Г.122 6а-Цинк		2,98	1,54	1,44	0,68	Неуд			
		Г.122 7а-Цинк		2,88	2,85	0,03	0,86	Удов			
		Г.122 8а-Цинк		2,85	2,86	0,01	0,86	Удов			
		Г.122 9а-Цинк		2,86	3,56	0,7	0,96	Удов			
		Г.122 10а- Цинк		3,56	3,03	0,53	0,99	Удов			

Рис. 1.21. Представление серии результатов при выборочном статистическом контроле внутрилабораторной прецизионности по результатам определения цинка в сточной воде

1.7.6. Организация планирования внутрилабораторного контроля

Внедрение нормативных документов ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004 в реальную работу испытательных лабораторий означает освоение принятых в международной практике правил планирования и проведения внутрилабораторных экспериментов по оценке показателей точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений (испытаний), способов оценки приемлемости результатов измерений (испытаний), способов разрешения спорных ситуаций, внедрения процедур внутрилабораторного контроля качества (точности) применяемых методов измерений (испытаний), что должно способствовать повышению качества измерений в лаборатории.

При планировании работ по организации внутрилабораторного контроля следует учесть ряд моментов.

1. Выбор объектов, показателей и методик, которые нужно контролировать.
2. Выбор формы и алгоритма контроля по каждой методике.
3. Выбор периода контроля по каждой методике.
4. Составление графиков контроля по лаборатории.
5. Реализация этих графиков.
6. Контроль за их выполнением.
7. Отчетность.
8. Назначение новых целей для дальнейшей работы.

Желательно, чтобы контроль стабильности осуществлялся по всем показателям и методикам. Для лабораторий, в которых имеется достаточное количество государственных стандартных образцов объектов и компонентов, это легко реализуется. Планирование работ конкретной лаборатории может быть осуществлено с учетом ситуаций, приведенных далее.

Ситуация 1. Заводская лаборатория на металлургическом комбинате, которая каждую смену проводит анализ небольшого числа объектов, имеет достаточное количество государственных стандартных образцов стали, чугунов и других сплавов. Эти образцы совместно с анализируемыми пробами подвергают анализу один или два раза за смену. Результаты этих анализов можно использовать для построения контрольных карт. При этом можно сразу проводить контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и контроль погрешности.

Ситуация 2. В пищевую испытательную лабораторию каждый день поступают пробы различной матрицы (мясо, рыба, молоко и т. д.). Пробы являются оригинальными, не повторяющимися и очень сильно отличаются от партии к партии (колбасы различных заводов). Государственные стандартные образцы пищевых продуктов существуют в настоящее время в ограниченном объеме, поэтому использовать их для контроля стабильности погрешности измерений экономически нецелесообразно. В такой лаборатории контроль погрешности удобнее вести в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа. Контроль повторяемости и внутрилабораторной прецизионности в форме карт Шухарта удобно проводить на рабочих пробах.

Ситуация 3. В лаборатории поступают партии однородных объектов, но поступают они периодически. Например, в геологическую лабораторию поступают партии вод или почв с какой-либо местности, причем число проб в партии очень большое. Здесь можно реализовать процедуру подконтрольности выполнения анализа, можно реализовать статистический контроль по альтернативному признаку, а можно проводить контроль стабильности с помощью карт Шухарта.

Ситуация 4. В лабораторию поступают разные пробы в небольшом количестве и нерегулярно. В этом случае рекомендуют проводить контроль по единичным контрольным процедурам практически с каждым поступлением рабочих проб. Этот контроль может быть совмещен с оперативным контролем.

С учетом рассмотренных ситуаций можно отметить, что показатели и методики, выбираемые для целей контроля, рассматривают, исходя из целесообразности, экономичности, учитывая время и стоимость анализа.

На первом этапе внедрения внутрилабораторного контроля показателей качества в испытательной лаборатории контроль стабильности рекомендуют проводить для наиболее экономичных методик и наиболее часто определяемых компонентов. Параллельно для других показателей необходимо предусмотреть проверку подконтрольности.

Можно рекомендовать ответственному за качество составить график внутрилабораторного контроля. Для этого из области аккредитации испытательных лабораторий выписывают:

- анализируемые объекты;
- определяемые компоненты;
- документы на методы анализа

Таблица 1.22. Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

Число анализируемых рабочих проб за месяц	≤ 10	11–20	21–50	51–100	101–200	201–500	>500
Число контролируемых процедур	≥ 2	≥ 3	≥ 4	≥ 7	≥ 10	≥ 12	≥ 15

Целесообразно подсчитать число рабочих проб за прошлый год и определить, сколько нужно выполнить контрольных процедур за этот год, учитывая данные табл. 1.22 (РМГ 76–2004, табл. 4).

Исходя из этого можно определить, какой будет срок построения карт Шухарта. Если для построения карты Шухарта потребуется менее полугода, то ее можно планировать, в противном случае, возможно, следует предусмотреть другие способы контроля. После этого целесообразно провести расчет числа контролируемых процедур за месяц, оценить затраты (финансовые и трудовые), оценить возможности лаборатории и приступить к реализации плана.

Глава 2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ «ХИМИК-АНАЛИТИК» ДЛЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ

2.1. Общие сведения о лабораторной информационной системе «Химик-аналитик»

2.1.1. Общая характеристика ЛИС/ЛИУС «Химик-аналитик»

Организация внутрилабораторного контроля показателей качества результатов анализа согласно РМГ 76–2004, ГОСТ 5725–2002 и другим нормативным документам увеличивает объем работ в лаборатории. Поэтому приобретение компьютерных программ, ориентированных на помощь в организации и проведении процедур контроля, является логичным шагом в развитии внутрилабораторного контроля в испытательной лаборатории.

На российском рынке лабораторных информационных систем [31] по организации внутрилабораторного контроля есть как специализированные системы [30, 32, 33], так и универсальные, которые содержат блок ВЛК [34–36]. Лабораторная информационная система «Химик-аналитик» может быть представлена в двух вариантах: как специализированная «Лабораторная информационная система «Химик-аналитик» для внутрилабораторного контроля» и как универсальная «Лабораторная информационно-управляющая система (ЛИУС) «Химик-аналитик». Поскольку содержание и функции ВЛК в той и другой системе одинаковы, приобретение ЛИС «Химик-аналитик для ВЛК» лабораторией является первым шагом на пути автоматизации всей деятельности лаборатории, которая обеспечивается ЛИУС «Химик-аналитик».

Анализ внедрения ЛИС «Химик-аналитик для ВЛК» показывает, что опытный аналитик (метролог, ответственный в лаборатории за ведение ВЛК качества испытаний) на самостоятельное изучение ЛИС должен запланировать несколько рабочих дней (к ЛИС прилагается пошаговая инструкция, руководство пользователя, контекстная справка). При этом он должен обладать следующими навыками:

- хорошо знать нормативные документы;
- иметь опыт работы по организации внутрилабораторного контроля;
- иметь опыт работы с компьютером.

Привлечение программистов рекомендуется только на уровне установки программы.

При знакомстве с приобретенной ЛИС «Химик-аналитик для ВЛК» необходимо обратить внимание на то, что, возможно, в ней не будет заранее внесенных данных об объектах анализа и методиках, с которыми работает лаборатория. Перед метрологом, организующим контроль качества результатов испытаний, стоит задача самостоятельного ввода исходных данных в справочники, освоения лабораторных журналов, журнала «Контрольные процедуры 2.0» и создания документов ЛИС.

Программный комплекс – лабораторная информационная система «Химик-аналитик» разработана в Научно-исследовательском институте высоких напряжений Томского политехнического университета, зарегистрирована в Реестре программ для ЭВМ 7 октября 2004 г. № 2004612298 Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. С 2010 г. разработку и продажу ЛИС «Химик-аналитик» ведут ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и ООО «Химсофт», г. Томск (www.chemsoft.ru).

ЛИС/ЛИУС – это класс информационных систем для ввода, хранения, обработки, анализа и представления информации, сопровождающей работы в лаборатории, а также для управления этими работами.

ЛИС/ЛИУС предназначена, с одной стороны, для автоматизации деятельности аналитических лабораторий, с другой – может являться эффективной базой для системы менеджмента качества, обеспечивая информационную прозрачность аналитических лабораторий на общекорпоративном уровне.

ЛИУС «Химик-аналитик» охватывает основные функции аналитической лаборатории и обеспечивает выполнение следующих задач:

- ввод и хранение исходной информации о предприятии и его подразделениях, технологических установках, лабораториях, контролируемых объектах, партиях продукции, нормативах качества, используемых методиках анализа, контрольных точках и т. д.;
- управление работами и ресурсами, планирование работ в аналитической лаборатории;
- ведение электронных лабораторных журналов с метрологической обработкой и контролем качества результатов измерений;
- внутренний контроль качества результатов анализа по ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 76–2004, ОСТ 95 10289–2005;
- обеспечение прослеживаемости пробы и метрологической прослеживаемости результатов анализа;
- автоматизированный документооборот аналитической лаборатории;

- статистическая обработка результатов измерений и представление их в виде выходных документов лаборатории: отчетов, протоколов анализа, графиков и диаграмм;
- организация системы менеджмента качества лаборатории по ГОСТ Р ИСО 17025–2006;
- все функции, относящиеся к «ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК».

Описание основных функций и содержание ЛИС/ЛИУС «Химик-аналитик» изложено в ряде публикаций [34, 35, 37]; см. также Интернет-сайт www.chemsoft.ru.

В качестве систем управления базами данных (СУБД) ЛИС могут использоваться Oracle, MS SQL Server, MS Access и др.

2.1.2. Лабораторная информационная система «Химик-аналитик для внутрилабораторного контроля»

Лабораторная информационная система «Химик-аналитик» для внутрилабораторного контроля (ЛИС для ВЛК) является узкоспециализированной «коробочной» версией ЛИС «Химик-аналитик» и предназначена для организации оперативного контроля, контроля стабильности результатов анализа в лаборатории и оценки показателей качества результатов анализа.

Лабораторная информационная система «Химик-аналитик» имеет следующие свидетельства об аттестации:

- от ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» № 2–2005 от 25 марта 2005 г. на соответствие требованиям МИ 2335–2003, ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (версия ВЛК 1.0), РМГ 54–2003, МУ 6/113-30-19–83, РМГ 60–2003 в части проверки приемлемости результатов измерений, положений внутреннего контроля качества результатов измерений, расчетов параметров градуировочных графиков и метрологических характеристик аттестованных смесей;
- от ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» № 1961–2009 от 22 апреля 2009 г. на соответствие ОСТ 95 10289–2005 и допускается к применению на предприятиях госкорпорации «Росатом»;
- от ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» № 12–2010 от 27 мая 2010 г. на соответствие ЛИС «Химик-аналитик» (версия ВЛК 2.0) требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» (в части проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, положений внутреннего контроля качества результатов измерений), РМГ 76–2004 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», Р 50.2.060–2008 «Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям», РМГ 59–2003 «Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного

контроля точности измерений», РМГ 58–2003 «Оценка качества работы испытательной лаборатории пищевых продуктов и продовольственного сырья. Методика внешнего контроля точности результатов испытаний», ГОСТ 8.532–2002 «Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ», ПНД Ф 12.10.1–2000 «Методические рекомендации по проверке качества химических реактивов, используемых при выполнении количественного химического анализа».

Лабораторная информационная система «Химик-аналитик» для ВЛК позволяет выполнять следующие задачи:

- ввод и хранение исходной информации о предприятии, его подразделениях, лабораториях, технологических установках, контрольных точках, контролируемых объектах анализа, используемых методиках анализа, алгоритмах контроля;
- ведение (для целей внутрилабораторного контроля) электронных лабораторных журналов с проверкой приемлемости результатов определений контролируемых параметров рабочих проб по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 или с контролем повторяемости результатов контрольных определений по РМГ 76–2004;
- организация оперативного контроля процедур анализа по РМГ 76–2004, ОСТ 95 10289–2005;
- организация контроля стабильности результатов анализа по ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 76–2004 и ОСТ 95 10289–2005;
- установление показателей качества результатов анализа при реализации методик выполнения измерений в лаборатории по РМГ 76–2004;
- подтверждение соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик измерений в лаборатории по Р 50.2.060–2008;
- автоматизированный документооборот аналитической лаборатории для внутрилабораторного контроля.

Дополнительно ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК помогает автоматизировать работу в лаборатории по направлениям:

- расчет градуировочных характеристик по РМГ 54–2003 и МУ 6/113-30-19–83, а также контроль стабильности градуировочных зависимостей;
- ведение вспомогательных журналов учета: прихода и расхода реактивов, стандартных образцов, стандарт-титров, приготовления растворов, в том числе расчет метрологических характеристик аттестованных смесей по РМГ 60–2003, учет наличия и состояния оборудования, химической посуды и др.;
- проверка качества реактивов с просроченным сроком хранения по РМГ 59–2003 и ПНД Ф 12.10.1–2000;
- аттестация методик анализа по РМГ 61–2003;

- межлабораторные сравнительные исследования по РМГ 58–2003;
- межлабораторная метрологическая аттестация стандартных образцов по ГОСТ 8.532–2002.

Специализированная «коробочная» ЛИС «Химик-аналитик для ВЛК» не предназначена:

- для ввода данных о результатах анализов рабочих проб, если они не связаны с реализацией контрольных процедур;
- для изменения предложенных форм лабораторных журналов и комплекта форм документов к ним.

2.1.3. Термины в лабораторной информационной системе «Химик-аналитик»

Лабораторная информационная система состоит из двух частей: базы данных и собственно самой программы.

База данных – это изменяющаяся часть, в которой хранится вся вводимая информация, объем которой увеличивается по мере ввода результатов анализа.

Программа, работающая с данными, – это постоянная и неизменяемая часть ЛИС.

База данных ЛИС «Химик-аналитик» состоит в свою очередь из ряда отдельных функциональных блоков, каждый из которых представляет собой комплекс связанных таблиц для хранения информации.

Утилита – отдельная программа ЛИС, предназначенная для обеспечения специфических требований или функций.

Система управления базами данных (СУБД) – совокупность программных и лингвистических средств общего или специального назначения, обеспечивающих управление созданием и использованием баз данных.

Графический интерфейс пользователя (графический пользовательский интерфейс) – система средств для взаимодействия пользователя с компьютером, основанная на представлении всех доступных пользователю системных объектов и функций в виде графических компонентов экрана: окон, значков, меню, кнопок, списков – элементов интерфейса. При этом пользователь имеет произвольный доступ с помощью клавиатуры или мышки ко всем видимым элементам интерфейса.

Лабораторная информационная система имеет формы ввода информации в отдельные функциональные блоки базы данных – справочники, журналы и документы.

Формой ввода называют окно, с помощью которого пользователь вводит информацию в базу данных. Оно содержит набор элементов управления (интерфейса).

Вкладка – элемент графического интерфейса пользователя, который позволяет в одной форме ввода обеспечивать переключение между несколькими predetermined наборами элементов интерфейса, когда их доступно несколько, а на выделенном для них пространстве окна можно показывать только один из них. Вкладка представляет собой «выступ» с надписью, расположенный на границе выделенной под сменное

содержимое области экрана. «Щелчок» мышью по вкладке делает ее активной, и на управляемой вкладками области экрана отображается ее содержимое. Вкладки располагаются друг за другом горизонтально, реже вертикально. Вкладка – часть формы, специализированная на отдельную задачу, которую пользователь открывает для выполнения этой задачи.

Ленточная форма ввода – элемент графического интерфейса пользователя, предназначенный для ввода/просмотра данных в таблицу, в котором все колонки одной строки таблицы представлены отдельными полями на одной форме, вытянутой по горизонтали.

Формы ввода имеют различные названия в ЛИС.

Справочники – форма ввода для внесения и хранения исходной нормативно-справочной информации в базу данных, которая большей частью является постоянной, статичной. Их основная часть, как правило, жестко настроена, но некоторые справочники имеют изменяемую часть. Справочники относятся в целом к ЛИС «Химик-аналитик», без привязки к определенной лаборатории, но отдельные записи в справочниках могут относиться к одной или нескольким лабораториям.

Лабораторные журналы – форма ввода для внесения и хранения информации о пробе и результатах анализа в базу данных. Лабораторный журнал создается на основе индивидуально настроенной формы лабораторного журнала путем привязки этой формы к определенной лаборатории. Они обычно специализированы на один объект анализа или определенный тип объектов анализа. Лабораторные журналы создают в определенных лабораториях для регистрации проб, результатов анализа и результатов контрольных определений. Первые вкладки форм лабораторных журналов отличаются друг от друга, так как настраиваются индивидуально.

Журналы для ввода результатов контрольных определений не специализированы на определенные объекты анализа.

Журналы учета – формы ввода для внесения и хранения вспомогательной лабораторной информации, такие как «Контрольные процедуры 2.0», «Калибровочный график» и др. Как правило, они довольно жестко настроены. У каждой лаборатории свои журналы учета.

Форма документа – настраиваемая электронная страница (или несколько страниц), содержащая данные, вводимые прямо или через совокупность запросов, использующих сведения из справочников и лабораторных журналов. «Форма документа» используется как заготовка или шаблон при создании конкретных документов. В ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК настройка документов не предусматривается.

Документ – электронный аналог бумажного документа, подготовленный для печати на основе «Формы документа» и введенных параметров. Созданный документ не может быть исправлен или откорректирован. Вид и содержание распечатанного бумажного документа идентичны электронному. При создании документа ему автоматически присваивается следующие атрибуты: фамилия, имя, отчество (ФИО) пользователя, дата и время создания.

Объект анализа – запись в справочнике «Объектов анализа», характеризующая наименование объекта анализа (вещество, материал, сырье,

готовая продукция, воздух, вода и т. п.) и сведения об этом объекте: «нормативы», «показатели» качества и др. Химический состав и свойства объекта анализа характеризуют показателями (компонентами).

Норматив (уровень качества) объекта анализа – это сорт, марка продукта, для которого нормы показателей (предельные содержания компонентов в объекте анализа) могут отличаться. Нормативы могут различаться списками показателей.

Метод анализа в ЛИС «Химик-аналитик» – это запись в справочнике «Методы анализа», характеризующаяся значением поля «Обозначение метода», наименованием метода. «Методы» различаются между собой формулой расчета результата единичного (параллельного) определения.

Методика анализа – запись в справочнике «Методики анализа», содержащая сведения из нормативного документа по методике измерений. Она характеризуется кратким наименованием, ссылками на «объект», «норматив», «показатель», «метод», к которым относится «методика», аббревиатурой нормативного документа, расчетной формулой с пояснениями, метрологическими характеристиками методики (нормативного документа) и метрологическими характеристиками результатов анализа, полученными при реализации методики в конкретной лаборатории по поддиапазонам концентраций показателей и др. «Методика» – это «метод» анализа, использованный при определении конкретного «показателя» качества для определенного «объекта анализа».

Метрология методики – название вкладки в справочнике «Методики анализа», содержащей информацию о приписанных характеристиках погрешности методики анализа, согласно нормативному документу на методику выполнения измерений.

Метрология лаборатории – название вкладки в справочнике «Методики анализа», содержащей информацию о характеристиках погрешности результатов анализа (измерений, испытаний), полученных при реализации методики в конкретной лаборатории

Понятие *лаборатория* в соответствующем справочнике ЛИС necessarily совпадает с административной структурой аналитической лаборатории на конкретном предприятии. В ЛИС «Химик-аналитик» *лаборатория* – это подразделение предприятия (или группа):

- 1) характеризующееся своей спецификой деятельности (тематической или методической направленности);
- 2) ведущее свои собственные журналы и документы;
- 3) осуществляющее свой внутрилабораторный контроль;
- 4) имеющее определенный коллектив.

Любой пользователь ЛИС, входя в программу, регистрируется как пользователь определенной «Лаборатории», поэтому сотрудники, включая начальника, по умолчанию имеют право на доступ только к той «Лаборатории» (и ее журналам), пользователями которой они являются. Если необходимо, то доступ к журналам и документам других лабораторий может быть обеспечен администратором ЛИС.

Административная структура предприятия описывается одноуровневой классификацией в справочнике «Цеха». Под *цехом* понимают любое подразделение предприятия (службу), выделенное в ЛИС при настройке в качестве самостоятельной единицы.

Данные о технологических установках описывают в справочнике «Технологические установки» предприятия. Установки относят к цехам, а к установкам в свою очередь привязывают контрольные точки. Контрольные точки могут быть привязаны как к установке в целом (на входе, на выходе), так и к отдельным аппаратам установки.

Контрольная точка – запись в справочнике «Контрольные точки», характеризующая место отбора пробы, привязанное к административно-технологической структуре предприятия (цех, технологическая установка, аппарат), с указанием объекта анализа, его норматива и списка показателей, которые должны анализироваться в пробе.

2.1.4. Структура лабораторной информационной системы «Химик-аналитик для внутрилабораторного контроля»

Структуру ЛИС для ВЛК можно представить в виде основных блоков [34, 38, 39].

Блок справочников. Вся исходная информация вводится и хранится в справочниках: «Объекты анализа», «Методы анализа», «Методики анализа», «Цеха», «Технологические установки», «Контрольные точки», «Лаборатории» и т. д.

Центральная часть ЛИС «Химик-аналитик» – это «Лабораторные журналы». Этот блок предназначен для ввода, хранения и архивирования сведений о месте, дате и времени отбора пробы и результатов анализа. В ЛИС для ВЛК набор форм лабораторных журналов ограничен четырьмя формами, необходимыми для организации контрольных процедур.

Блок «Внутрилабораторные журналы». Этот блок включает журнал учета «Контрольные процедуры 2.0», в котором реализованы процедуры оперативного контроля процедуры выполнения анализа, контроля стабильности результатов измерений, оценка показателей качества результатов анализа. Кроме того, можно использовать журнал по построению калибровочных графиков и контролю стабильности градуировочной характеристики, журнал приготовления растворов, который работает в тесной взаимосвязи с журналом учета реактивов. Журнал приготовления растворов обеспечивает автоматический учет расхода реактивов и расчет концентраций приготавливаемых растворов.

Блок «Аналитический». Данный блок предназначен для обработки данных, введенных в справочники и журналы, и представления их в виде документов. Блок позволяет создавать документы на основе заранее созданных форм документов. Версия ЛИС для ВЛК предлагает строго определенный набор форм документов. Этот набор документов определен многолетней практикой использования ЛИС и соответствует образцам документов, приведенных в нормативных документах. Существует форма для поиска и просмотра ранее созданных документов.

Деление на блоки условное, программный продукт поставляется как единое целое.

В разд. 2.1.6 представлена структура основных справочников и журналов, участвующих во внутрिलाбораторном контроле.

2.1.5. Защита информации

Защита информации в ЛИС «Химик-аналитик» складывается из ряда элементов [40].

Каждый пользователь входит в программу под своим именем и паролем, с правами, которыми его наделил администратор ЛИС.

Примечание 1. Администратор ЛИС определяет права доступа всех пользователей с помощью «Утилиты настройки прав пользователей» ЛИС «Химик-аналитик». Администратором ЛИС может быть программист лаборатории или аналитик, ответственный за ВЛК в лаборатории.

Примечание 2. Первоначально в ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК заложено, что лаборатория № 1 имеет пользователя «1», который входит в программу без пароля. Предполагается, что пользователь «1» является ответственным за ВЛК в лаборатории. Он имеет все права доступа к формам ввода для организации ВЛК в своей лаборатории. В принципе, других пользователей и не должно быть, так как все данные вводятся ответственным за ВЛК и им же при необходимости распечатываются отчетные документы по ВЛК. Но возможны и другие варианты доступа к ЛИС; например, доступ на ввод данных и просмотр документов с другого компьютера, объединенного с первым с помощью сети. Другой пользователь может иметь другие права доступа. Для обеспечения этих прав используется «Утилита настройки прав пользователей», ее работа описана в «Пошаговой инструкции» и «Руководстве администратора». Права пользователей должны представляться в соответствии с должностными обязанностями сотрудников, система прав должна быть отражена в руководстве по качеству лаборатории.

Элементом защиты является наличие связи удаляемой записи в справочнике (журнале) с подчиненной записью в другом справочнике, т. е. нельзя удалить запись в справочнике ЛИС, если она уже используется в другом справочнике или лабораторном журнале. В лабораторных журналах существует переключатель «Анализ завершён», после установки которого невозможны изменения в данной записи лабораторного журнала. Существуют процедуры санкционированного изменения результата параллельного определения в лабораторном журнале и удаления всей записи лабораторного журнала, которые позволяют сохранить сведения о факте изменения (удаления) данных, первичные данные, причину изменения, кто и когда изменил.

Данные в документах, созданных в ЛИС «Химик-аналитик», нельзя изменить, в отличие от документов, созданных с помощью редакторов «Microsoft Word» или «Microsoft Excel». Последние документы только внешне выглядят подобно документам ЛИС, на самом деле в отношении сохранности данных они принципиально различны. Чтобы изменить

данные в документе ЛИС, необходимо эти данные изменить в форме ввода, в лабораторном журнале, а затем создать новый документ.

Наличие процедуры «копирование базы данных» и хранение базы данных ЛИС на других средствах хранения информации позволяет ежедневно сохранять данные, введенные за день. С помощью ежедневно обновляемой копии базы данных и хранимой копии программы (компакт-диска) возможно восстановление программы со всеми данными за вчерашний день.

Возможно архивирование лабораторных журналов и документов и хранение их в виде отдельных файлов с последующей разархивацией.

Ежедневная распечатка лабораторных журналов на бумаге также является элементом защиты информации ЛИС.

Лабораторную информационную систему для ВЛК устанавливают обычно на одном компьютере, а если и используют сеть, то ограниченную пределами одной лаборатории, при этом организация защиты от несанкционированного доступа к данным может быть неактуальна. Однако если необходимо, то лаборатория с помощью программистов должна организовать внешнюю защиту компьютерной программы. Защита от вирусов необходима в любом случае.

Все сказанное выше о защите данных относится к использованию в качестве СУБД MS Access. Ее особенностью является то, что если в какой-либо момент ЛИС исчезла из компьютера, то установить, кто, когда и почему удалил ЛИС, сложно, но восстановить ее можно имея копии базы данных (на средствах хранения информации) и программы (на компакт-диске). При более серьезных требованиях к ЛИС и к защите данных необходимо использовать такие СУБД, как MS SQL, Oracle, привлекая для их обслуживания службу информационных технологий предприятия. В качестве примера использования ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК на основе MS SQL Server приведем организацию внутрилабораторного контроля в центральной лаборатории ОАО «Уралэлектромедь» [41]. Здесь более 120 пользователей (инженеры, лаборанты) девяти отделений лаборатории, расположенных в трех городах Свердловской области, вводят результаты анализа контрольных процедур в целях оперативного контроля и контроля стабильности в единую базу данных ЛИС, обеспечивая достоверность результатов анализа более чем ста методик.

2.1.6. Структура справочников и журналов, участвующих во внутрилабораторном контроле

При проведении внутрилабораторного контроля с помощью ЛИС «Химик-аналитик» результаты анализа контрольных измерений рабочих проб заносят в электронные лабораторные журналы (рис. 2.1). Видно, что журнал предполагает наличие в ЛИС записей из справочника «контрольные точки» и справочника «Методики анализа». Контрольная точка несет в себе «список показателей» – список компонентов, которые должны быть определены в пробе, отобранной в данном месте для данной цели. Каждый компонент списка должен быть обеспечен методикой анализа.

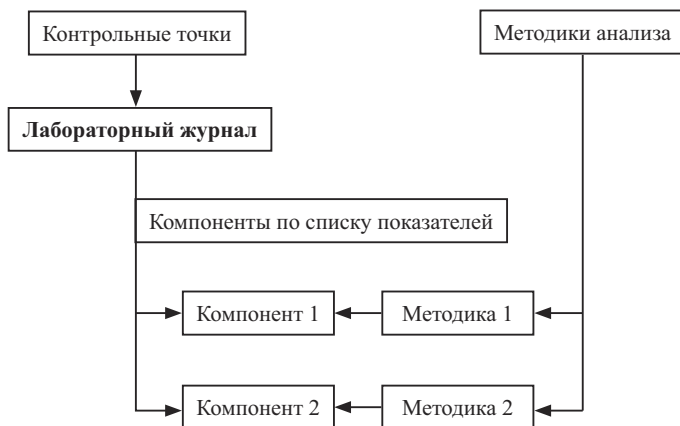


Рис. 2.1. Структура лабораторного журнала

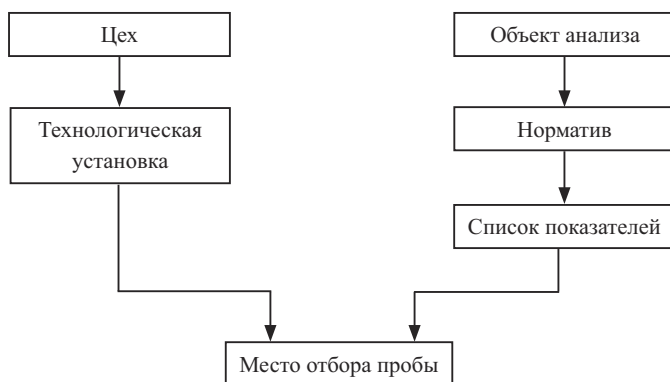


Рис. 2.2. Структура справочника «Контрольные точки»

Контрольная точка содержит две группы сведений (рис. 2.2). Одна касается привязки контрольной точки к административно-технологической структуре предприятия, другая касается объекта анализа и списка показателей (компонентов), по которым должна анализироваться проба, отобранная в этом месте. Все эти сведения нужны, если проба является рабочей. При анализе контрольных проб, даже если они являются рабочими пробами, привязка пробы к административно-технологической структуре не актуальна. Поэтому в ЛИС эта структура заполняется записями с условным, виртуальным цехом «Контрольные измерения» и технологической установкой «Контрольные измерения», которые хранятся в соответствующих справочниках. Сведения по объекту анализа и списку показателей для контрольной точки берут из справочника «Объекты анализа».

Каждый компонент объекта анализа определяют в соответствии с методикой анализа. Сведения о методиках вносят в справочник «Методики

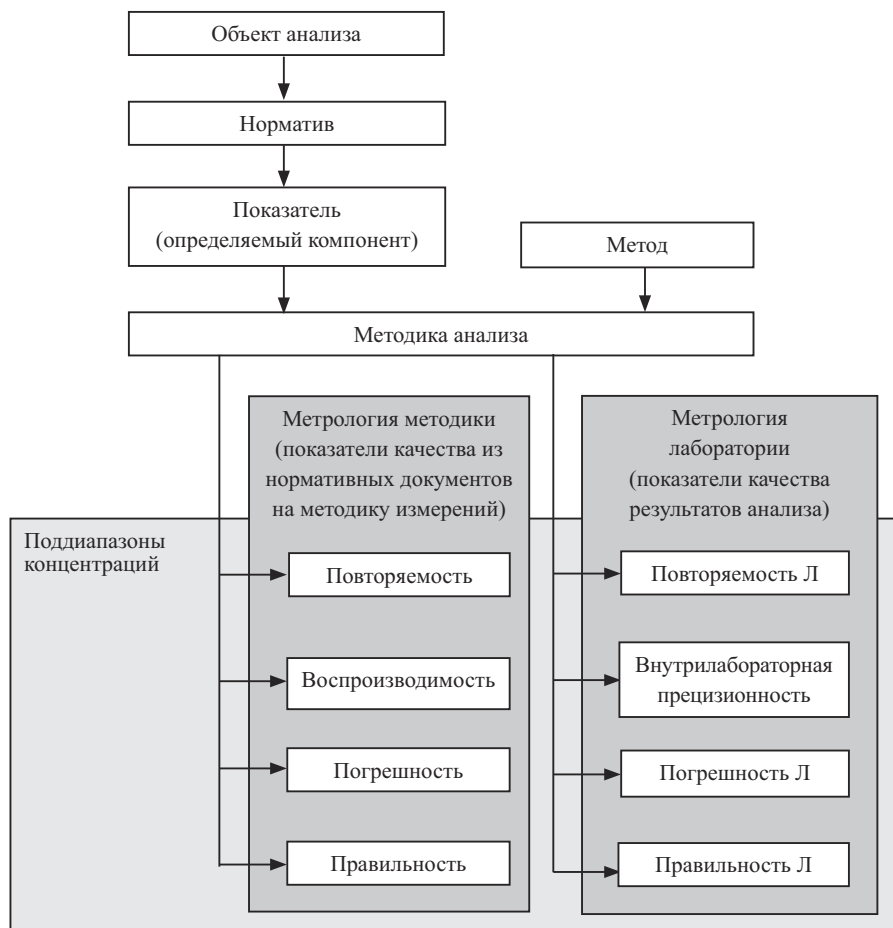


Рис. 2.3. Структура справочника «Методики анализа»

анализа», а именно: анализируемый объект анализа; компонент; расчетная формула (из справочника «Методы анализа»); показатели качества методики анализа и результатов измерений при реализации методики в лаборатории.

Справочник «Методики анализа» (рис. 2.3) содержит сведения о показателях качества методики анализа (вкладка «Метрология методики») и о показателях качества результатов анализа в лаборатории (вкладка «Метрология лаборатории») с разбивкой диапазона применимости методики анализа на поддиапазоны измерений. Поля метрологических характеристик методик и результатов анализа содержат средние квадратические отклонения и границы (пределы), а также их относительные значения для повторяемости, воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности), правильности, погрешности и др.



Рис. 2.4. Структура справочника «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0»

Алгоритмы контроля создают и хранят в справочнике «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0», в котором алгоритмы классифицируют по типам, группам, видам. На рис. 2.4 показана структура справочника. Форма ввода «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0» содержит ряд вкладок: «Свойства», «Формулы», «Обработка», «Оценка показателей» (от 2 до 4 вкладок в зависимости от устанавливаемого типа алгоритма).

На вкладке «Свойства» устанавливают значения полей, определяющих основные характеристики алгоритма. Поле «Тип» алгоритма определяет форму внутрилабораторного контроля или другие возможности использования журнала «Контрольные процедуры 2.0» в ЛИС, например: «Карта Шухарта», «ВСК по АП», «Оперативный контроль» и др.

Поле «Группа» объединяет алгоритмы разных типов и видов в группы с одинаковыми по структуре формулами расчета результата отдельной контрольной процедуры, например: «Метод с использованием образца для контроля», «Метод добавок», «Внутрилабораторная прецизионность», «Повторяемость» и др.

Поле «Вид» алгоритма используют для обозначения единиц измерения, в которых проводят обработку данных: абсолютные (абс.), относительные (отн.), приведенные (прив.). Это поле используют для согласования вида алгоритма и группы методики анализа (с точки зрения постоянства показателей качества в поддиапазонах измерения).

Поле «Контроль» предназначено для первичной классификации алгоритмов (ВЛК для лаборатории или статистический контроль качества продукции для сотрудников цеха) или их резервирования.

На вкладке «Формула» вводят формулы расчетов различных величин и условия их использования, в том числе использования на вкладках «Обработка» и «Оценка показателей».

На вкладке «Обработка» определяют параметры графиков, особенности их построения.

Вкладка «Оценка показателей» предназначена для обеспечения источниками данных процедур оценки показателей качества результатов

анализа. Предварительно устанавливают проверку минимального числа контрольных процедур в серии необходимых для оценки показателей качества на новый период контроля. Расчет показателей может быть представлен как в виде симметричных, так и в виде несимметричных характеристик погрешности и правильности.

Формирование отдельных контрольных процедур и их серий происходит в журнале «Контрольные процедуры 2.0» Здесь же строят карты Шухарта и карты кумулятивных сумм, выполняют анализ графиков для поиска тревожных признаков, выполняют расчеты по результатам серий и формулируют выводы.

Каждая запись в журнале «Контрольные процедуры 2.0» определяет отдельную серию результатов анализа контрольных процедур. На рис. 2.5 представлена структурная схема журнала «Контрольные процедуры 2.0». При создании новой серии ей дают название и устанавливают календарный период контроля, объект анализа, показатель (компонент), методику анализа, определяют контролируемый диапазон измерений и алгоритм контроля.

В соответствии с этими характеристиками серии формируют отдельные контрольные процедуры. Алгоритм (его «группа») определяет число переменных, для каждой переменной создают ленточную форму ввода. Переменная может быть результатом контрольного определения, взятого из лабораторного журнала ($X_{пр}$, $X_{пр2}$, X_d и др.), или величиной, вводимой с клавиатуры (C , C_d и др.), обычно константой для конкретной серии. В поле «Запись» выпадающий список содержит строки с результатами анализа, отфильтрованными по характеристикам серии. Результаты анализа вставляют в контрольные процедуры на основании шифра пробы, даты, времени отбора пробы, ФИО исполнителя и др. После ввода всех переменных контрольной процедуры для алгоритмов оперативного контроля рассчитывают результат процедуры, норматив контроля и проводят их сравнение, делают соответствующий вывод (удовл./неуд.).

Результаты серии контрольных процедур можно получить после ввода информации по нескольким процедурам, при этом рассчитывают: результаты отдельных контрольных процедур, значения линий (средней, предупреждения, действия), контрольные границы, параметры серии при ПППА, число дефектных результатов и делают вывод по серии. Для контрольных карт строят графики (один или несколько) и дают их анализ – сообщение о тревожных и контрольных признаках.

Далее результаты серии можно использовать для расчета (оценки) экспериментально обоснованных значений показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории на следующий период, которые можно установить в качестве новых нормативов контроля. Перечень оцененных показателей качества зависит от алгоритма, использованного в серии.

Данные из лабораторных журналов о результатах контрольных измерений, результаты контрольных процедур и обработки серии, контрольные карты Шухарта и карты кумулятивных сумм могут быть представлены в виде электронных документов.



Рис. 2.5. Структура журнала «Контрольные процедуры 2.0»

2.2. Планирование отдельной серии контрольных процедур

2.2.1. Исходная информация для планирования

Освоение ЛИС «Химик-аналитик» рекомендуем начинать с самых простых примеров, в правильности которых вы полностью уверены, так как не раз выполняли их до этого («вручную» на бумаге или в MS Excel). Внутрилабораторный контроль в выбранном примере должен соответствовать требованиям ГОСТ 5725–2002 или РМГ 76–2004. Далее рассматривается

оперативный контроль и контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт. При освоении ЛИС необходимо иметь перед глазами лист бумаги с исходными данными, на котором есть результаты одной контрольной процедуры или серии контрольных процедур, полученные с использованием определенной методики анализа. Исходные данные должны быть представлены в соответствии с рекомендациями в разд. 1.7.3. в виде информационной таблицы для карты Шухарта (ПППА или ВСК). Должны быть приведены следующие сведения:

- методика анализа – ее название, аббревиатура;
- показатели качества методики, приведенные в нормативном документе на методику анализа для каждого поддиапазона концентрации;
- показатели качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории для каждого поддиапазона определяемых концентраций;
- алгоритм контроля, выбранный по рекомендациям методики или не противоречащий требованиям методики с учетом имеющихся средств контроля;
- таблица с результатами контрольных измерений, выполненных за контролируемый период.

Также могут быть представлены расчеты нормативов контроля и результаты контрольных процедур, выполненные вручную (с использованием калькулятора). Последние необходимы, если требуется сравнить эти расчеты с расчетами ЛИС.

При наличии всех этих данных можно спланировать работу по порядку ввода данных в ЛИС и проведению расчетов. Полученные результаты можно сравнить с рассчитанными вручную.

2.2.2. Разработка плана использования ЛИС при реализации отдельной серии результатов анализа контрольных процедур

Для разработки плана последовательности ввода данных в формы ЛИС при организации внутрилабораторного контроля результатов анализа, выполняемого по определенной методике, используют исходные данные для планирования, которые приведены в разд. 2.2.1.

1. Из нормативного документа на методику в справочник «Объекты анализа» переносят наименование объекта анализа и наименование показателя качества объекта анализа (компонента, содержание которого определяют по используемой методике анализа). Наименование показателя должно соответствовать его наименованию в отчетном документе по внутрилабораторному контролю.

Кроме того, в справочнике «Объекты анализа» необходимо определиться со значением поля в окне «Списки показателей». В простейшем случае, предполагая, что анализ контрольной пробы будет проведен на один показатель, список показателей можно назвать наименованием этого показателя.

2. В справочнике «Методики анализа» создают запись о сведениях по методике. Для этого необходимо ввести краткое наименование методики, выбрать «Объект», «Показатель», «Метод анализа», установить необходимые поддиапазоны определяемых концентраций компонента, а также ввести данные по показателям качества методики («Метрология методики») и показателям качества результатов анализа («Метрология лаборатории»), указать число параллельных определений.
3. В справочнике «Контрольные точки» создают одну или несколько записей в зависимости от выбранного типа алгоритма с ориентацией их на лабораторный журнал «Контрольные измерения» («Контроль повторяемости») или «Рабочий лабораторный журнал». В последнем случае предварительно вводят данные в справочники «Цеха» и «Технологические установки» по существующей административно-технологической структуре предприятия.
4. Необходимо определиться с алгоритмом контроля, который приведен в исходных данных. При этом следует уточнить, в каких единицах измерений (определяемых содержаний, приведенных или относительных величинах) будет проведена обработка результатов, и найти нужный алгоритм в справочнике «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0».
5. В журнале учета «Контрольные процедуры 2.0» создают новую запись для ввода данных о серии контрольных процедур. В дальнейшем она будет содержать результаты определений из лабораторных журналов, их обработку по отдельным контрольным процедурам, а также обработку всей серии контрольных процедур. Поле «Серия» заполняют с клавиатуры, отражая сведения из расположенных ниже полей, которые заполняют по исходным данным с листа бумаги и из ранее заполненных справочников: «Объект анализа», «Показатель», «Методика», «Алгоритм», «Тип», «Группа», «Диапазон от _ до _».
6. Для ввода результатов контрольных измерений следует выбрать одну из форм лабораторных журналов. Особенности работы каждого журнала заключаются в условиях проверки размаха между результатами параллельных определений:
 - «Рабочий лабораторный журнал» – проверка приемлемости по ГОСТ 5725–2002;
 - «Контрольные измерения» – контроль повторяемости по РМГ 76–2004;
 - «Контроль повторяемости» – отсутствие проверки размаха между результатами параллельных определений.

В практике использования ЛИС для любого алгоритма любые результаты контрольных определений можно вносить в журнал «Контрольные измерения» и в дальнейшем использовать только его. Результаты анализа проб, являющихся образцами для контроля (ОК), проб с добавкой, разбавленных проб, разбавленных проб с добавкой, вводят только в журнал «Контрольные измерения». Результаты анализов рабочих проб можно вносить в «Рабочий лабораторный журнал», он допускает исправление введенных результатов анализа. В последнем

случае это будет имитацией реального ввода данных при использовании универсального ЛИС «Химик-аналитик». Журнал «Контроль повторяемости» используют для контроля повторяемости результатов параллельных определений, но этот контроль можно проводить в любом другом журнале, так как существует возможность отключения данной проверки.

7. Выбор лабораторного журнала определяет требования к контрольным точкам в справочнике «Контрольные точки», а через них – к технологическим установкам и цехам в соответствующих справочниках ЛИС. Поле «Контрольная точка» есть в любом лабораторном журнале. Это поле обязательно к заполнению, поскольку без заполнения этого поля нельзя ввести какие-либо другие данные в журнал.

Если выбран «Рабочий лабораторный журнал», то он не предъявляет каких-либо требований к контрольным точкам, к используемым названиям мест отбора проб, аппаратов, технологических установок и цехов.

Если выбран журнал «Контрольные измерения» или «Контроль повторяемости», то существуют определенные требования к контрольным точкам. Все контрольные точки для этого журнала создают под условный виртуальный цех «КИ» (контрольные измерения) и технологическую установку «КИ».

8. Следующим этапом является ввод результатов анализа в выбранные лабораторные журналы.
9. На основе введенных результатов анализа необходимо сформировать отдельные контрольные процедуры. Каждая процедура в зависимости от установленного алгоритма контроля содержит от одного до трех результатов анализа из лабораторных журналов и дополнительные данные, такие как аттестованное значение образца для контроля, степень разбавления, величина добавки.

При реализации алгоритмов оперативного контроля данные из лабораторных журналов удобнее вставлять в журнал «Контрольные процедуры 2.0» через форму «Вставка результата анализа в серию контрольных процедур».

10. После ввода серии контрольных процедур проводят ее обработку. При этом рассчитываются параметры серии, строится график зависимости результатов контрольных процедур от номера процедуры или формируется вывод о качестве результатов, получаемых по контролируемой методике анализа в целом.
11. Для некоторых алгоритмов по данным обработки серии предусмотрен расчет показателей качества результатов анализа на новый период.
12. Последним этапом работы является представление результатов контроля в виде документов. В форме «Работа с документами» выбирают определенную классификацию форм документов, например:
 - ВЛК 2.0, Оперативный контроль;
 - ВЛК 2.0, КШ;
 - ВЛК 2.0, ПППА или др.

В классификации выбирают форму документа, конкретизирующую рассматриваемую серию.

Далее приведены примеры построения контрольных карт Шухарта в ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК. Эти примеры были рассмотрены в разд. 1.7.3, в главе 2 здесь описан общий порядок работы с ЛИС при реализации данных примеров. Для того чтобы читателю не искать эти примеры в главе 1, все исходные данные повторно приведены здесь.

Пример № 1 (общее железо в сточной воде) демонстрирует реализацию оперативного контроля и помогает ознакомиться с основными справочниками ЛИС, с вводом результатов анализа в лабораторные журналы, а также последующей вставкой результатов в журнал учета «Контрольные процедуры 2.0» и с представлением документов по введенным данным.

Пример № 2 (хлористые соли в нефти – построение карты Шухарта с образцом для контроля) подробно знакомит с процедурой заполнения всех справочников, связанных с реализацией контроля по новой методике.

В *примере № 3* (общее железо в сточной воде – контроль погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок) рассматривается реализация в ЛИС более сложного алгоритма контроля.

Предполагается, что аналитик будет знакомиться с примерами в указанной последовательности. Примеры ПППА и ВСК не рассматриваются, так как они проще контрольных карт: ввод отдельной контрольной процедуры в ЛИС при всех формах контроля аналогичен, а результат обработки серии результатов контрольных процедур в случае ПППА и ВСК всегда однозначный: удовлетворительный или неудовлетворительный (сомнительный).

2.3. Оперативный контроль процедуры анализа с применением образцов для контроля (пример № 1)

2.3.1. Исходные данные

Пример предназначен для предварительного знакомства с возможностями ЛИС «Химик-аналитик» версия ВЛК 2.0 при проведении оперативного контроля в лаборатории.

Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2.50–96 (2004). Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (табл. 2.1).

В табл. 2.2 представлены установленные расчетами и принятые показатели качества результатов анализа в конкретной лаборатории.

Лаборант (Мищенко В.И.) ведет ежедневный плановый оперативный контроль процедуры анализа данной методики с применением образцов для контроля. В качестве средства контроля используют аттестованные растворы с концентрациями ($C_{\text{атт}}$) общего железа, равными 0,121; 2,57; 7,02 мг/дм³. Некоторые результаты анализа этих средств контроля приведены в табл. 2.3. В качестве алгоритма контроля используем алгоритм «Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК».

Таблица 2.1. Метрологические характеристики методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений) r , %	Предел воспроизводимости (относительное допускаемое расхождение между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R , %
0,1–1,0	30	22	34
1,0–5,0	15	11	17
5,0–10,0	10	8	11

Таблица 2.2. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Диапазон измерений, мг/дм ³	Характеристика погрешности, $\pm \delta_{\text{л}}$, %	Предел повторяемости r , %	Предел внутрилабораторной прецизионности $R_{\text{л}}$, %
0,1–1,0	25	22	29
1,0–5,0	13	11	14
5,0–10,0	8,4	8	9,2

Приведенные выше исходные данные должны быть введены в справочники и журналы ЛИС. Поставляемая версия ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК уже содержит некоторое заполнение справочников, в частности по сточной (природной) воде и данной методике. Необходимо только удостовериться в этом, должны быть найдены соответствующие записи в справочниках:

- «Объекты анализа»;
- «Методики анализа»;
- «Контрольные точки» («Цеха», «Установки»);
- «Алгоритмы контроля».

Чтобы обеспечить автоматический контроль повторяемости при вводе параллельных определений, необходимо использовать электронный лабораторный журнал «Контрольные измерения».

Таблица 2.3. Результаты планового оперативного контроля «Железа общ.» в сточной воде в сентябре 2009 г.

Номер пробы	$C_{\text{атт}}$, мг/дм ³	Погрешность $C_{\text{атт}}$, мг/дм ³	Результаты определений, мг/дм ³	
			X_1	X_2
1	0,121	0,006	0,135	0,111
2	7,02	0,25	7,03	7,29
3	2,57	0,10	2,22	2,24

2.3.2. Использование записей в справочниках

Исходя из данных информационной таблицы серии контрольных процедур и полного наименования методики анализа в справочнике «Объекты анализа» должна быть запись с наименованием объекта анализа – «Сточная вода», у которого есть показатель – «Железо общ.».

Просматривая, какие записи есть в справочнике «Объекты анализа», следует найти объект «Сточная вода» (рис. 2.6).

Для этого объекта на вкладке «Нормативы» для норматива «Природная вода» находим список показателей «КИ – Железо общ.» с одним показателем «Железо общ.». Таким образом, для примера № 1 все данные в справочнике «Объекты анализа» уже введены.

В справочнике «Методики анализа», в сборнике «Методики по сточной воде» через нижний поиск находим методику по железу (рис. 2.7).

Тип объекта	Объект	Аббревиатура	Иерархи
Вода	Сточная вода		
Вода	Питьевая вода	СанПиН 2.1.4...	

Объект: Сточная вода

Нормативы

0 нормативе

Показатели (полные наименования)

Железо общее

Норма

Дополнительные сведения

Краткое наименование: Fe общ.

Ед. измерения: мг/дм3

☐ Качественный показатель

Рис. 2.6. Справочник «Объекты анализа». Объект – «Сточная вода»

Справочник методик анализа

Сб. методик: Методики по сточной воде Поиск: ▾

Сборник Методики

Краткое наименование: СВ - железо общее с сульфосал.к-той - фото Поиск: ▾

Наименование методики	Документ	Объект
СВ - железо общее с сульфосал.к-той - фото	ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2004)	Сточная вода
СВ - Нитрит-ион (Y=A+BX) - ПНД Ф 14.1:2.3-95	ПНД Ф 14.1:2.3-95	Сточная вода
СВ - Сульфаты - ПНД Ф 14.1:2.108-97	ПНД Ф 14.1:2.108-97	Сточная вода

Сборник Методики

Краткое наименование: СВ - железо общее с сульфосал.к-той - фото П

Полное: < >

Объект Переменные Метрологические характеристики Описание Консервация

Объект: Сточная вода < >

Норматив: Природная вода < >

Показатель: Железо общее < >

Метод анализа: Фот=D*Vp/B/Vnp

Документ: ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2004) Дата утверждения: 02.02.2004

Рис. 2.7. Справочник «Методики анализа». Выбор методики «СВ – железо общее с сульфосал. к-той-фото»

По номеру ПНДФ, объекту и показателю нужно удостовериться, что это необходимая методика.

Далее проводим проверку наличия введенных данных о показателях качества результатов анализа на вкладке «Метрология лаборатории»: «Погрешность Л», «Повторяемость Л» (рис. 2.8), «Внутрилаб. прецизионность» (характеристики погрешности результатов анализа лаборатории, пределы повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории по поддиапазонам).

В справочнике «Контрольные точки» проверяем наличие контрольной точки для работы в лабораторном журнале «Контрольные измерения». В выпадающем списке «Поиск» ищем контрольную точку с цехом «КИ», с установкой «КИ», со списком показателей, содержащим «Железо общ.». Такой точкой является точка с наименованием «КИ – Железо общ. в природной воде» со списком «КИ – Железо общ.» (рис. 2.9). Проверяем правильность заполнения полей в этой записи справочника контрольных точек.

На вкладке «Объект КХА» через кнопку с биноклем у поля «Список показателей» можно выйти в справочнике «Объекты анализа» на указанный норматив. В окне «Списки показателей» для списка «КИ – Железо общ.» проверяем наличие показателя «Железо общее» в этом списке показателей.

Вариант:

- ☒ Свыше - До включительно
- ☐ От включительно - До

Округлять по: [v]

В ЛЖ представлять:

Погрешность с

[2] ☒ Значащими цифрами
☐ Знаками после запятой

Результат анализа

☒ Согласно погрешности

Число параллельных измерений одной пробы: n = [2]

Метрология методик **Метрология лаборатории**

Повторяемость Л X=... [Navigation icons]

☐ Формула ☐ Несимметричная ☒ Авторасчет

Диапазоны	гп* мг/дмЗ	гп* отн. %	ст* мг/дмЗ	ст* отн. %
от: [0,1] до: [1]	[0.023] [0.23]	[23] [23]	[0,008214;] [0,082142]	[8,214285;] [8,214285;
от: [1] до: [5]	[0,11] [0,55]	[11] [11]	[0,039285;] [0,196428]	[3,928571;] [3,928571;
от: [5] до: [10]	[0,45] [0,9]	[9] [9]	[0,160714;] [0,321428]	[3,214285;] [3,214285;

Рис. 2.8. Справочник методик анализа. Вкладка «Метрология лаборатории», сведения о показателе качества результатов анализа – повторяемости («Повторяемость Л»)

Справочник контрольных точек					Поиск: <input type="text"/>	
Наименование КТ	Цех №	Устано...	Объект	Норматив	Список	
КИ - Железо - в питьевой воде	КИ	КИ	Питьевая вода	Питьевая в...	КИ - Жел	
КИ - Железо общ. в природной ...	КИ	КИ	Сточная вода	Природная ...	КИ - Жел	
КИ - Нитраты - в питьевой воде	КИ	КИ	Питьевая вода	Питьевая в...	КИ - Нит	
КИ - Нитрит-ион - в природной в...	КИ	КИ	Сточная вода	Природная ...	КИ - Нит	
КИ - Хлорид-ион - в очищенной ...	КИ	КИ	Сточная вода	Очищенная ...	КИ - Хло	
КИ - Цинк - в очищенной сточно...	КИ	КИ	Сточная вода	Очищенная ...	КИ - Цин	
ПитВ - ВОС - вход - 1р/год	ЗВС	ВОС	Питьевая вода	Питьевая в...	1 раз в г	
ПитВ - ВОС - выход - 1р/год	ЗВС	ВОС	Питьевая вода	Питьевая в...	1 раз в г	
ПитВ - ВОС - распр.сеть - 1р/ме...	ЗВС	ВОС	Питьевая вода	Питьевая в...	Потребл	
ПитВ - ВОС - скважина 2 - 1р/кв...	ЗВС	ВОС	Питьевая вода	Скважины	1 раз в к	
СВ - КОС-50 - выход - 1р/декаду	ЗВС	КОС-50	Сточная вода	Очищенная ...	Выход - 1	

Наименование контрольной точки: КИ - Железо общ. в природной воде	
Привязка	Объект КХА Лаборатории
Тип объекта: Вода	
Объект анализа: Сточная вода	
Норматив:	Список показателей:
Природная вода	КИ - Железо общ.

Рис. 2.9. Справочник «Контрольные точки». Контрольная точка «КИ – Железо общ. в природной воде», вкладка «Объект КХА»

В справочнике «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0» находим алгоритм контроля, который будем использоваться (рис. 2.10).

Соответствие алгоритма целям контроля можно уточнить в поле «Пояснения» к алгоритму.

Алгоритмы контроля ВЛК 2.0

Поиск: []

Наименование алгоритма: Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК

Свойства | Формулы

Краткое наименование: Опер_Погр_ОК

Контроль: ВЛК

Тип: Оперативный контроль

Вид: абс.

Форма доку: []

Группа: М. с использованием ОК

☐ Параллельные расчеты

Пояснения:

Наименование алгоритма и назначение - Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением образца для контроля по РМГ 76-2004

Вид контроля Оперативный контроль погрешности

Расчет результата контрольной процедуры $K_k = X_{пр} - C$
где $X_{пр}$ - результат контрольного измерения, C - аттестованное значение ОК.

Рис. 2.10. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0». Алгоритм «Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК»

2.3.3. Создание серии контрольных процедур для оперативного контроля

Для того чтобы лаборант мог создавать контрольные процедуры оперативного контроля, ответственный за качество результатов анализа в лаборатории должен создать соответствующую запись (серию) в журнале «Контрольные процедуры 2.0». Для этого нужно найти этот журнал (рис. 2.11) и открыть его, щелкнув мышкой по строке «Контрольные процедуры».

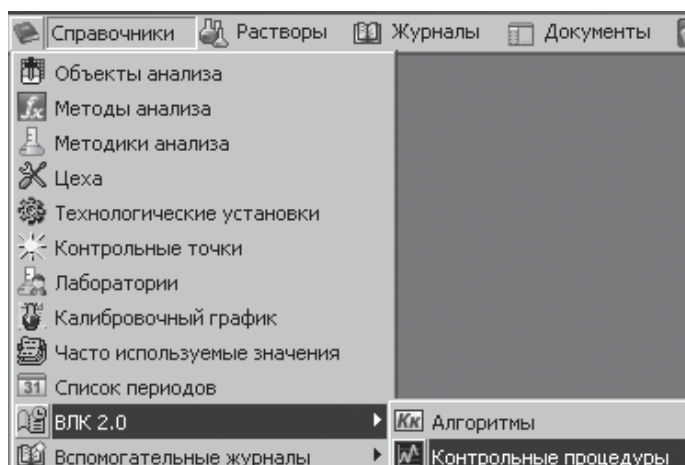


Рис. 2.11. Открытие журнала «Контрольные процедуры 2.0»

The screenshot shows the 'Контрольные процедуры 2.0' window. At the top is a toolbar with navigation icons and a '№ п.п.: 1' label. Below the toolbar are input fields for 'Серия:', 'Период с:' (with a date picker), 'по:' (with a date picker), and 'Исполнитель:'. To the right is a 'Поиск:' button and a 'Готово' button. The main area contains a section for 'Объект анализа:' with sub-fields for 'Объект:', 'Показатель:', and 'Методика:', each with a dropdown menu and a magnifying glass icon. To the right of this section is a 'Результат:' area. Below these are fields for 'Алгоритм:', 'Тип:' (with a dropdown), 'М/Л Группа:' (with a dropdown), 'Диапазон от:' (with a dropdown), and 'до:' (with a dropdown). At the bottom is a 'Контрольные процедуры' section with a dropdown menu and navigation icons.

Рис. 2.12. Новая запись в журнале «Контрольные процедуры»

Примечание. При первом открытии журнала «Контрольные процедуры 2.0» появляется форма «Фильтр серий контрольных процедур», в которой нужно нажать на кнопку «Сброс», затем на кнопку «Применить», после чего форма «Фильтр...» закроется, появится журнал «Контрольные процедуры 2.0».

В журнале «Контрольные процедуры 2.0» необходимо создать новую запись, нажав мышкой на кнопку «зеленый крест» в заголовке формы, при этом поля в верхней части формы становятся пустыми (рис. 2.12).

Далее вводим название серии (данное поле уникальное, т. е. отличное от других наименований), например «Железо в прир. воде (ПНДФ 50–96) – опер. контроль сентябрь 2009» (в название могут быть включены другие сведения из информационной таблицы, например поддиапазон, вид алгоритма и др.). После этого необходимо провести заполнение остальных желтых и зеленых полей в верхней части журнала «Контрольные процедуры».

Таким образом, на рис. 2.13 представлена созданная запись в журнале «Контрольные процедуры 2.0», в которой отражена организация серии контрольных процедур. Для алгоритмов со значением поля «Тип» – «Оперативный контроль» поля «Диапазон от» «до» не заполняют. Далее в этой

The screenshot shows the 'Контрольные процедуры 2.0' window with a filled entry. The 'Серия:' field contains 'Железо в прир. воде (ПНДФ 50-96) - опер.контроль сентябрь 2009'. The 'Период с:' field contains '01.09.2009' and the 'по:' field contains '30.09.2009'. The 'Исполнитель:' field contains 'Мищенко В.И.'. The 'Объект анализа:' section has 'Объект:' set to 'Сточная вода', 'Показатель:' set to 'Железо общее', and 'Методика:' set to 'СВ - железо общее с сульфосал.к-той - фото'. The 'Алгоритм:' section has 'Тип:' set to 'Оперативный контр.' with a checked checkbox, 'М/Л Группа:' set to 'М. с использованием ОК', and 'Диапазон от:' and 'до:' fields empty. The 'Алгоритм:' dropdown at the bottom shows 'Опер_Погр_ОК; Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК'.

Рис. 2.13. Пример заполнения журнала «Контрольные процедуры»

форме будут созданы отдельные контрольные процедуры в соответствии с планом проведения оперативного контроля по данной методике анализа. Результаты анализа из лабораторного журнала «Контрольные измерения» можно вставлять в контрольную процедуру журнала «Контрольные процедуры 2.0» как непосредственно из лабораторного журнала, так и из журнала «Контрольные процедуры 2.0», но в любом случае их нужно сначала ввести в лабораторный журнал.

2.3.4. Ввод результатов анализа в лабораторный журнал

В форме ввода лабораторного журнала «Контрольные измерения» (рис. 2.14) создаем новую запись, при этом поля журнала становятся пустыми, кроме номера записи (№ 1), полей даты и времени отбора пробы, заполняемых текущими значениями, которые можно редактировать.

На вкладке лабораторного журнала «Информация о пробе», если необходимо, вводим «Шифр пробы» и далее последовательно заполняем поля вкладки из выпадающих списков, открываемых кнопкой у этих полей (рис. 2.15).

Результаты анализа средства контроля (раствора с аттестованным значением $C_{\text{атт}} = 0,121 \text{ мг/дм}^3$) вносим во вкладку «Результаты анализа» (рис. 2.16). В окно «Результаты» вводим два результата параллельных определений ($X_1 = 0,111 \text{ мг/дм}^3$ и $X_2 = 0,135 \text{ мг/дм}^3$). Данные берем из

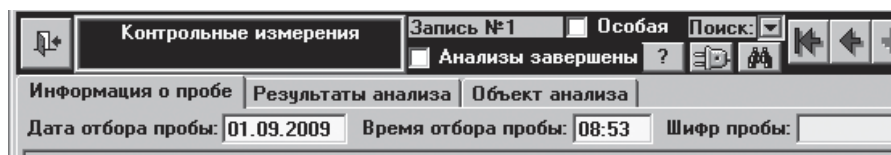


Рис. 2.14. Лабораторный журнал «Контрольные измерения». Новая запись

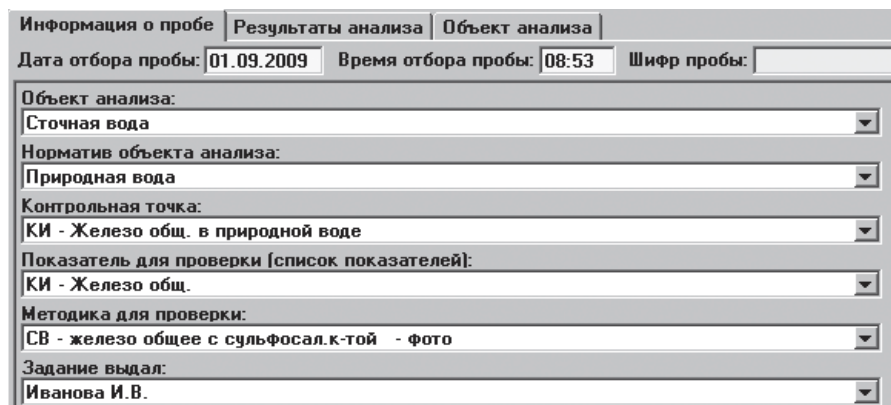


Рис. 2.15. Заполненные поля вкладки «Информация о пробе» лабораторного журнала «Контроль повторяемости»

Информация о пробе		Результаты анализа		Объект анализа	
Показатель и методика анализа		Результаты		Норма	Исполнитель
1 Железо общее	мг/дм ³				
ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2004)					Примечание:
Железо общее					

Показатель и методика анализа		Результаты		Норма		Исполнитель	
1 Железо общее	мг/дм ³	0,135	= 0,123			Мищенко В.И.	
ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2004)		0,111				Примечание:	
			± 0,031				

Рис. 2.16. Вкладка «Результаты анализа» лабораторного журнала «Контрольные измерения», показатель «Железо общ.», последовательность ввода

первой строки табл. 2.3 по результатам контрольных определений примера. При уходе курсора с поля «Результаты» рассчитывается среднее значение ($X_{cp} = 0,123$ мг/дм³) и погрешность результата анализа ($\Delta_d = \pm 0,031$ мг/дм³), устанавливается фамилия лаборанта, выполнившего анализ (Мищенко В.И.).

При этом прошёл автоматический контроль повторяемости по РМГ 76–2004 (п. 5.10), его результаты можно посмотреть в форме «Проверка приемлемости» открываемой кнопкой «г*».

2.3.5. Вставка результатов анализа из лабораторного журнала в журнал «Контрольные процедуры 2.0»

Для создания контрольной процедуры необходимо результат контрольного измерения из лабораторного журнала зарегистрировать в журнале «Контрольные процедуры 2.0». Данную процедуру проводят с помощью формы «Вставка результата анализа в серию контрольных процедур», представленной на рис. 2.17, которая открывается из лабораторного журнала с помощью кнопки «Вставить результат в серию контрольных процедур». При нажатии на кнопку «Вставить результат в серию контрольных процедур» предварительно появляется форма «Выбор версии контрольных процедур», в которой нужно выбрать «Версия 2.0».

В форме «Вставка результата анализа в серию контрольных процедур» в окне «Список серий контрольных процедур» могут быть видны несколько серий контрольных процедур, мышкой следует выбрать нужную строку. Для создания новой контрольной процедуры в журнале «Контрольные процедуры» в следующем окне следует выделить строку с переменной «X» нажать на кнопку «Создать».

При этом открывается форма журнала «Контрольные процедуры 2.0» на серии «Железо в прир. воде (ПНДФ 50–96) – опер.контроль сентябрь 2009» на автоматически созданной контрольной процедуре № 1, которая основана на записи № 1 лабораторного журнала «Контрольные измерения» лаборатории пользователя (Мищенко В.И.) (поле «Шифр пробы» – пустое) для значения $X_{cp} = 0,123$ показателя «Железо общее», определенного по методике с кратким наименованием «СВ – Железо общее с сульфосал.к-той–фото» (рис. 2.18).

Вставка результата анализа в серию контрольных пр...

Объект: **Сточная вода** Норматив: **Природная вода**

Показатель: **Железо общее** Методика: **СВ - железо об...**
☐ Контр. методика

Лаборатория: **Лаборатория качества готовой продукции**

Список серий контрольных процедур:

Наименование серии	Наименование алгоритма
Железо в прир. воде (ПН...	Оперативный контроль ...

Создание новой процедуры:

Наименование переменной	
X	

☒ **Создать**

Незаполненные процедуры: **<отсутствуют>**

Список незаполненных переменных:

Наименование переменной	

☒ **Вставить** **Выйти**

Рис. 2.17. Форма «Вставка результата анализа в серию контрольных процедур»

Алгоритм: _____

Тип: **Оперативный контр** ☒ М/Л Группа: **М. с использованием ОК** Диапазон от: _____ до: _____

Алгоритм: **Опер_Погр_ОК; Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК**

Переменные | **Результаты** | **Контрольные процедуры**
☒ № 1 из 1

С Значение:

до Значение:

X Лаборатория: **Лаборатория качества готовой продукции** | Запись: **1** | **Мищенко В.И.**
 Журнал: **Контрольные измерения** | **СВ - железо общее с су**
0.123

Причина

Рис. 2.18. Журнал «Контрольные процедуры 2.0», создание контрольной процедуры № 1

Переменные		Результаты		Контрольные процедуры			
				№ 1 из 1			
C	Значение:	0,121					
do	Значение:	0,006					
X	Лаборатория:	Лаборатория качества готовой продукции		Запись:	1	Мищенко В. И.	
	Журнал:	Контрольные измерения				СВ - железо общее с с	
						0,123	
Причина контроля		по плану					

Рис. 2.19. Заполнение полей в контрольной процедуре № 1

Переменные		Результаты		Контрольные процедуры			
				№ 1 из 1			
Расчет:				Результат:			
<pre> ===Предварительная проверка=== d = do = 0,006 = 0,006 Д = ПоМетодикеП (Мл(Погрешность Л; 1; X; C) / 3) = ПоМетодикеП(Мл(Погрешность Л; ===Процедура=== Кк = ПоМетодикеП (X(X) - C) = ПоМетодикеП(0,123 - 0,121) = 0,0020 Кк = abs (Кк) = abs(0,002) = 0,002 К = ПоМетодикеП (Мл(Погрешность Л; 1; X; C)) = ПоМетодикеП(Мл(Погрешность Л; 1; Причина контроля = "" </pre>				<pre> ===Предварительная про исключение: d > Д 0,006 <= 0,01 Процедура не исключена ===Процедура=== успешность: Кк <= К 0,002 <= 0,03 Результат: удовлетворите. </pre>			
				<div>Рассчитать</div>			

Рис. 2.20. Вкладка «Результаты» журнала «Контрольные процедуры 2.0» с представленным результатом контрольной процедуры № 1. Пример успешного проведения процедуры оперативного контроля

После этого на ленте переменной «С» заполняется поле «Значение» аттестованным значением образца для контроля – 0,121 и указывается погрешность аттестованного значения (поле «do») – 0,006. На ленте «Причина контроля» при необходимости заполняют поле значением из выпадающего списка (рис. 2.19). Результат контрольной процедуры рассчитывают на вкладке «Результаты» журнала «Контрольные процедуры 2.0» после нажатия на кнопку «Рассчитать» (рис. 2.20).

На вкладке «Результаты» два окна: «Расчет» и «Результат». В первом окне приведены расчеты; например, расчет результата контрольной процедуры $K_k = 0,123 - 0,121 = 0,002$, где $X(X) = 0,123$ – результат анализа; $C = 0,121$ – аттестованное значение образца для контроля. Результат контрольной процедуры в округленном виде и по модулю ($|K_k| = 0,002$) перебрасывают в окно «Результат», где его сравнивают с нормативом контроля ($K = 0,03$). Норматив контроля в данном случае – это округленная характеристика погрешности результатов анализа от аттестованного значения образца для контроля. Результат удовлетворительный, так как $|K_k| < K$. В окне «Результат» видны результаты предварительной проверки ($d > Д$, $0,006 \leq 0,01$) – погрешность аттестованного значения образца для контроля меньше, чем $1/3$ погрешности результата анализа, поэтому процедура не исключена из дальнейшего рассмотрения.

Рис. 2.21. Создание второй записи в лабораторном журнале и ввод шифра пробы

Рис. 2.22. Журнал «Контрольные процедуры 2.0», создание контрольной процедуры № 2

Рис. 2.23. Корректировка заполненных полей в контрольной процедуре № 2

Рассмотрим ввод следующего результата анализа с использованием раствора с аттестованным значением $C_{\text{атт}} = 7,02$, с присвоением шифра пробе – «2 – FeПрир», в которой 2 – порядковый номер процедуры в серии (рис. 2.21).

Вводим шифр пробы (2 – FeПрир), а на вкладке «Результаты анализа» вводим результаты параллельных определений ($X_1 = 7,29$; $X_2 = 7,03$). Вызываем форму «Вставка результата анализа в серию контрольных процедур» и создаем вторую контрольную процедуру в журнале «Контрольные процедуры 2.0» (рис. 2.22).

В созданной контрольной процедуре № 2 необходимо изменить аттестованное значение образца для контроля и погрешность образца для контроля (по умолчанию устанавливают значение из предыдущей процедуры) на 7,02 и 0,25 соответственно, установить «Причину контроля» (рис. 2.23).


После этого на вкладке «Результаты» нужно рассчитать результат контрольной процедуры, норматив контроля и получить вывод по контрольной

Переменные	Результаты	Контрольные процедуры
Расчет: ===Предварительная проверка=== $d = d_0 = 0,25 = 0,25$ $D = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Погрешность Л; 1; X; C}) / 3) = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Погрешность Л; 1; X; 7,02}) / 3) = 0,20$		Результат: ===Предварительная проверка исключение: $d > D$ $0,25 > 0,2$ Процедура исключена

Рис. 2.24. Вкладка «Результаты» журнала «Контрольные процедуры 2.0». Пример с исключением контрольной процедуры из рассмотрения на основе результата предварительной проверки

процедуре № 2 (рис. 2.24). Однако для данной процедуры погрешность образца для контроля оказалась больше $\frac{1}{3}$ погрешности результата анализа, поэтому результат контрольной процедуры № 2 не рассчитывали.

2.3.6. Создание контрольной процедуры в журнале «Контрольные процедуры 2.0»

Контрольная процедура оперативного контроля может быть создана не только лаборантом на основе лабораторного журнала, но и ответственным за ВЛК в лаборатории в форме «Контрольные процедуры 2.0». Предварительно в лабораторный журнал «Контрольные измерения» лаборант вводит третий результат анализа образца для контроля $C_{\text{атт}} = 2,57$ с шифром «3 – FeПрир». После этого в серии «Железо в прир. воде (ПНДФ 50–96) – опер.контроль сентябрь 2009» в нижней части журнала следует нажать на кнопку , из выпадающего списка к полю «Запись» установить запись,

Переменные	Результаты	Контрольные процедуры
C Значение: <input type="text" value="2,57"/> d ₀ Значение: <input type="text" value="0,10"/> X Лаборатория: <input type="text" value="Лаборатория качества готовой продукции"/> Журнал: <input type="text" value="Контрольные измерения"/> Причина контроля: <input type="text" value="по плану"/>		Запись: <input type="text" value="349"/> 3 - FeПрир Мищенко В.И. СВ - железо общее 2.23

Переменные	Результаты	Контрольные процедуры
Расчет: ===Предварительная проверка=== $d = d_0 = 0,1 = 0,1$ $D = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Погрешность Л; 1; X; C}) / 3) = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Погрешность Л; 1; X; 2,57}) / 3) = 0,11$ ===Процедура=== $K_k = \text{ПоМетодикеП}(\text{X}(X) - C) = \text{ПоМетодикеП}(2,23 - 2,57) = -0,34$ $IK_kI = \text{abs}(K_k) = \text{abs}(-0,34) = 0,34$ $K = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Погрешность Л; 1; X; C}) = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Погрешность Л; 1; X; 2,57}) = 0,33$ Причина контроля = ""		Результат: ===Предварительная проверка исключение: $d > D$ $0,1 \leq 0,11$ Процедура не исключена ===Процедура=== успешность: $IK_kI \leq K$ $0,34 > 0,33$ Результат: неудовлетворительный

Рис. 2.25. Ввод результатов для контрольной процедуры № 3. Пример с неудовлетворительным результатом оперативного контроля

ориентируясь на шифр пробы или дату анализа, после чего изменить аттестованное значение образца для контроля на 2,57, а погрешность образца для контроля на 0,10. На вкладке «Результаты» нажать на кнопку «Рассчитать» (рис. 2.25). Вывод по процедуре № 3 – «неудовлетворительный», так как результат контрольной процедуры 0,34 больше, чем норматив контроля 0,33.

Алгоритм оперативного контроля не предусматривает обобщенную обработку созданных процедур в серии.

2.3.7. Представление результатов оперативного контроля в виде документов лаборатории

Последним этапом внутрилабораторного контроля является представление данных в виде документов лаборатории согласно разд. 2.2.2. Формы документов по оперативному контролю в ЛИС объединены под классификацией «ВЛК 2.0. Оперативный контроль». Для приведенного примера можно использовать несколько форм документов, например «Оперативный контроль процедуры анализа с применением образца для контроля (выбор методики)».

При создании документа необходимо предварительно задать параметры документа, представленные на рис. 2.26. Каждая форма документа характеризуется своими параметрами.

После ввода параметров серии создают документ, который может быть сохранен в базе данных ЛИС «Химик-аналитик» и распечатан на бумаге. На рис. 2.27 показан пример документа с результатами оперативного контроля рассмотренными выше.

Рис. 2.26. Параметры формы документа «Оперативный контроль процедуры анализа с применением образца для контроля» для просмотра результатов оперативного контроля по всем методикам анализа за выбранный период для выбранной лаборатории

Лаборатория качества готовой продукции
Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК
за период с 01.09.09 по 03.09.09 г.

Дата	Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Контролируемый объект	Определяемый компонент с указанием НД на методику анализа	Аттестованное значение ОК С	Результат контрольного измерения X	Kk = X – С	Норматив контроля К	Заключение
1	2	3	4	5	6	7	8	9
01.09.09		Сточная вода	Железо общее, мг/дм ³ ПНД Ф. 14.1.2.50-96 (2004)	0,121	0,123	0,002	0,03	удовл.
02.09.09	2 - FeПрир	Сточная вода	Железо общее, мг/дм ³ ПНД Ф. 14.1.2.50-96 (2004)	7,02	7,16			неуд.
03.09.09	3 - FeПрир	Сточная вода	Железо общее, мг/дм ³ ПНД Ф. 14.1.2.50-96 (2004)	2,57	2,23	-0,34	0,33	неуд.

Рис. 2.27. Фрагмент документа «Оперативный контроль процедуры анализа с применением образца для контроля»

2.4. Ввод исходных данных в справочники, журналы и построение карты Шухарта для контроля погрешности с использованием образцов для контроля (пример № 2)

2.4.1. Исходные данные

Серия контрольных процедур «Хлористые соли в нефти – контроль погрешности с образцом для контроля» предназначена для знакомства с полным циклом ввода данных в ЛИС «Химик-аналитик» при проведении контроля стабильности результатов анализа с использованием карты Шухарта.

Методика анализа – ГОСТ 21534–76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. В нормативном документе на метод А приведены данные по сходимости (табл. 2.4).

В табл. 2.5 представлены установленные расчетами и принятые показатели качества результатов анализа в конкретной лаборатории.

Таблица 2.4. Метрологические характеристики методики анализа

Поддиапазон концентрации, мг/дм ³	Сходимость d
<10	1,5 мг/дм ³
10–50	3,0 мг/дм ³
50–200	6,0 мг/дм ³
200–1000	25,0 мг/дм ³
>1000	4%

Таблица 2.5. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Поддиапазоны определяемой концентрации, мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \Delta_n$ или $\pm \delta_n$	Предел повторяемости $\pm r_n$	Предел внутрिलाбораторной прецизионности $\pm R_n$
3–10	2,1 мг/дм ³	1,5 мг/дм ³	3,0 мг/дм ³
10–50	4,2 мг/дм ³	3,0 мг/дм ³	6,0 мг/дм ³
50–200	8,4 мг/дм ³	6,0 мг/дм ³	12,0 мг/дм ³
200–1000	35,4 мг/дм ³	25,0 мг/дм ³	50,0 мг/дм ³
1000–5000	5,6% отн.	4%	8%

Таблица 2.6. Результаты анализов контрольных определений ОК ($C_{\text{атт}} = 7,6 \text{ мг/дм}^3$)

Номер	Результаты контрольных определений, мг/дм ³	
	X_1	X_2
1	8,0	7,8
2	7,0	7,2
3	7,5	6,9
4	7,0	8,4
5	6,6	5,4
6	7,1	6,1
7	8,1	8,1
8	9,5	9,1
9	8,8	8,2
10	7,7	7,1
11	6,6	5,6
12	6,4	5,2
13	6,8	6,0
14	7,2	7,0
15	7,1	8,5
16	9,0	7,6
17	8,2	7,6
18	7,5	6,9
19	7,1	6,7
20	7,2	7,6
21	7,1	7,9
22	7,5	7,9
23	7,9	7,7
24	8,4	8,8
25	9,9	9,3
26	8,8	7,4
27	8,1	6,9
28	7,3	6,9
29	8,1	8,5
30	8,7	8,1
31	7,3	7,7
32	7,7	7,5

Средство контроля – стандартный образец массовой концентрации хлористых солей в нефти ГСО 8184–2002 (ХС-2) с аттестованным значением концентрации ($7,6 \pm 0,4$) мг/дм³.


Алгоритм контроля – контроль погрешности с использованием карты Шухарта с применением образца для контроля в единицах определяемых содержаний.

Результаты контрольных измерений образца для контроля, которые приведены в табл. 2.6, получали в первом полугодии 2009 г. Все результаты находятся в поддиапазоне измерений от 3 до 10 мг/дм³; минимальное число процедур, необходимое для оценки погрешности, равно 32.

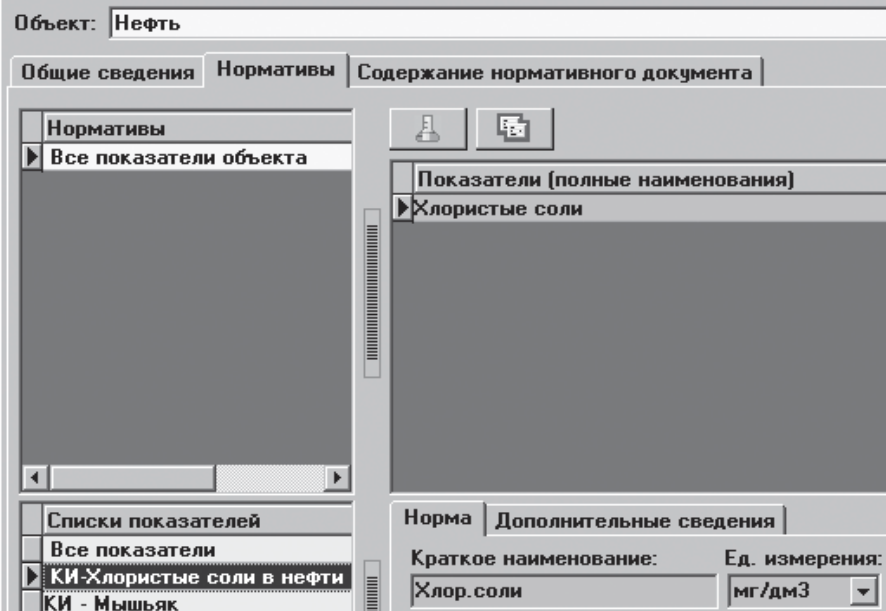
2.4.2. Справочник «Объекты анализа»

Исходя из наименования методики анализа «Нефть. Методы определения содержания хлористых солей» в справочнике «Объекты анализа» должна быть запись с наименованием объекта анализа – «Нефть». Кроме того, в справочнике должны быть введены «Нормативы», «Показатели», «Списки показателей».

Просмотр записей в справочнике. На верхней панели программы в меню «Справочники» следует найти справочник «Объекты анализа». В заголовке формы нужно открыть выпадающий список «Поиск» нажатием мышкой кнопки «Поиск». Названия объекта анализа «Нефть» в справочнике нет; следовательно, этот объект анализа необходимо ввести в справочник.

Создание нового объекта анализа – «Нефть». Для создания объекта анализа необходимо добавить запись, нажав на кнопку  «Добавить запись», находящуюся в верхней части справочника «Объекты анализа». В появившееся пустое поле «Объект» нужно ввести с клавиатуры название объекта анализа, по показателям которого в дальнейшем будет осуществляться внутрилабораторный контроль; в данном случае – «Нефть». Краткое наименование объекта анализа заполнять не обязательно.

На вкладке «Общие сведения» кроме поля «Объект» обязательным для заполнения является поле «Тип объекта» (поле с желтым фоном). Из выпадающего списка поля «Тип объекта» выберите строку «Готовая продукция».



Объект: Нефть

Общие сведения | Нормативы | Содержание нормативного документа

Нормативы

▶ Все показатели объекта

Показатели (полные наименования)

▶ Хлористые соли

Списки показателей

Все показатели

▶ КИ-Хлористые соли в нефти

КИ - Мышь

Норма | Дополнительные сведения

Краткое наименование: Хлор.соли | Ед. измерения: мг/дм3

Рис. 2.28. Справочник «Объекты анализа». Хлористые соли в нефти

С точки зрения внутрилабораторного контроля установленный тип объекта анализа не имеет значения, но поле обязательное и требует заполнения. Остальные поля на вкладке «Общие сведения» можно не заполнять.

Создание вкладок «Нормативы» и «Показатели» объекта «Нефть». Следует перейти на вкладку «Нормативы». В окне «Нормативы» находится автоматически создаваемый обязательный норматив «Все показатели объекта». Все показатели вначале вносят для этого норматива, затем при необходимости распределяют по другим реальным нормативам со своими нормами у показателей.

Каждый количественный показатель характеризуется полным и кратким наименованием, единицей измерения и нормой (рис. 2.28).

Создание нового списка показателей. Показатель «Хлористые соли» по умолчанию относится к обязательному списку показателей «Все показатели» в окне «Списки показателей». Если предположить, что контрольная проба нефти будет проанализирована только по хлористым солям, то для более удобной и понятной последующей работы по внутрилабораторному контролю лучше создать специализированный список показателей с одним показателем «Хлористые соли» и назвать этот список «КИ – Хлористые соли в нефти» (см. рис. 2.28).

2.4.3. Справочник «Методики анализа»

Создание сборника методик. В справочнике «Методики анализа» необходимо оказаться на поле «Сб. методик» и нажать на кнопку «Добавить запись». С клавиатуры ввести название сборника «Методики по нефти и нефтепродуктам». Создание нового сборника не обязательно, новую методику можно вводить в любой сборник, это не влияет на работу лабораторных журналов.

Создание новой методики анализа. Для создания новой методики необходимо перейти на вкладку «Методики», оказаться на поле «Краткое наименование» и добавить новую запись. С клавиатуры вносят краткое и полное наименование методики, например «Нефть – Хлористые соли (метод А) – титр». Далее из выпадающих списков заполняют поля на вкладке «Объект», как представлено на рис. 2.29.

Значение поля «Метод анализа» определяет вариант настройки формы калькулятора методики анализа для расчета результата параллельного определения в лабораторном журнале, однако данная процедура не обязательна для целей организации внутрилабораторного контроля результатов анализа. Можно оставить устанавливающийся по умолчанию метод с названием «Авто», для которого расчеты с использованием калькулятора методики не предполагаются.

Внесение данных о показателях качества методики анализа и результатов измерений. Далее следует перейти на вкладку «Метрологические характеристики». Данная вкладка в свою очередь состоит из общей левой части и двух вкладок: «Метрология методик» и «Метрология лабораторий» (рис. 2.30).

В общей левой части располагается поле данных, первоначальный вид которого формируется по умолчанию как наиболее типичный. Для каждой

Сб. методик: Методики по нефти и нефтепродуктам Поиск:

Сборник Методики

Краткое наименование: Нефть - Хлористые соли (метод А) - титр Поиск:

Полное:

Объект Переменные Метрологические характеристики Описание Консервация

Объект: Нефть

Норматив: Все показатели объекта

Показатель: Хлористые соли

Метод анализа: Авто

Документ: ГОСТ 21534-76 Дата утверждения: . . .

Рис. 2.29. Справочник «Методики анализа». Методика определения массовой концентрации солей в нефти. Привязка методики к объекту, нормативу, показателю и методу

Вариант

☒ Свыше - До включительно

☐ От включительно - До

Округлять по:

В ЛЖ представлять:

Погрешность с

2

☒ Значащими цифрами

☐ Знаками после запятой

Результат анализа

☒ Согласно погрешности

Число параллельных измерений одной пробы: n = 2

Метрология методик Метрология лаборатории

Погрешность Л X=...

☐ Формула ☐ Несимметричная

Диапазоны	Δ^* мг/дм ³	δ^* отн. %	$\sigma(\Delta)^*$ мг/дм ³	$\sigma(\delta)^*$ отн. %
от: 3 до: 10	2.1 2.1	70 21	1.071428! 1.071428!	35.71428! 10.71428!
от: 10 до: 50	4.2 4.2	42 8.4	2.142857 2.142857	21.42857 4.285714
от: 50 до: 200	8.4 8.4	16.8 4.2	4.285714 4.285714	8.571428! 2.142857
от: 200 до: 1000	35.4 35.4	17.7 3.54	18.06122 18.06122	9.030612 1.806122

☐ Разрешить в ЛЖ ввод результатов ниже Xmin ☐ Запретить в ЛЖ ввод результатов выше Xmax

Рис. 2.30. Вкладка «Метрология лаборатории» справочника «Методики анализа», значения погрешности результатов анализа при реализации методики в лаборатории

конкретной методики его следует адаптировать: установить конкретный «Вариант», определить число значащих цифр для представления погрешности и результата анализа, число параллельных определений.

Вкладку «Метрология методик» заполняют данными о показателях качества (метрологических характеристиках) методики анализа из нормативного документа на методику анализа: повторяемость, погрешность, воспроизводимость, правильность, некоторые из показателей можно не приводить. Сначала следует ввести поддиапазоны измерений, которые

для методики по хлористым солям строго не заданы, так как нет верхней и нижней границы; их следует задать, например крайние значения (3 и 5 000), установить их в соответствии с областью аккредитации лаборатории по данному показателю.

Каждая метрологическая характеристика представлена в четырех вариантах: абсолютная величина, относительная величина (%), СКО абсолютной величины и СКО относительной величины (%). По умолчанию при вводе значения в каком-либо варианте остальные рассчитываются автоматически.

Далее следует заполнить вкладку «Метрология лаборатории» значениями показателей качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории. Для первоначального этапа освоения методики возможен вариант пересчета метрологических характеристик методики с помощью коэффициента. Для этого варианта в ЛИС существует возможность дублирования значений из вкладки «Метрология методики» во вкладку «Метрология лаборатории» с помощью коэффициента 0,84 или 1,0. При этом значения метрологических характеристик результатов анализа становятся равными метрологии методик, умноженными на коэффициент 0,84 (1,0). Если методика давно используется в лаборатории и для нее есть свои экспериментально определенные показатели качества, то результаты вводят, как во вкладке «Метрология методики».

Примечание 1. Для работы лабораторного журнала обязательно заполнение метрологической характеристики «Погрешность Л» (см. рис. 2.28), так как она обеспечивает значение погрешности результата анализа, без которой в свою очередь невозможно представление результата анализа с необходимым числом значащих цифр.

Примечание 2. Для работы лабораторного журнала обязательно заполнение метрологической характеристики «Повторяемость Л», так как по ней ведется проверка приемлемости результатов анализа.

Удаление методики из справочника. Удаление методики анализа из справочника «Методики анализа» возможно только в случае, если данная методика не используется в лабораторных журналах. Для этого необходимо первоначально удалить все записи из всех лабораторных журналов, в которых есть результаты анализа, выполненные по данной методике.

2.4.4. Справочники «Цеха» и «Технологические установки»

Форма ввода «Справочник цехов» предназначена для ввода и хранения данных об административной структуре предприятия. Для контрольных проб ВЛК изначально в справочнике есть цех с названием «КИ» (контрольные измерения), предназначенный для привязки мест отбора в справочнике «Контрольные точки» к административной структуре предприятия, в том числе и для рабочих проб, сведения о которых будут вносить в лабораторные журналы «Контрольные измерения», «Контроль повторяемости» и др. Другие цеха для внутрилабораторного контроля создавать не требуется.

Если необходимо, то можно ввести сведения о реальных цехах предприятия, например цех «Служба энерговодоснабжения». Они предназначены

для привязки к административной структуре реальных рабочих проб, сведения о которых будут вносить в «Рабочий лабораторный журнал». Ответственный за ВЛК может ввести в справочник «Цеха» информацию об административной структуре своего предприятия.

Справочник «Технологические установки» предназначен для ввода и хранения данных о технологических установках, трубопроводах и других отдельных технологических системах, к которым привязывают места отбора проб в справочнике «Контрольные точки».

В справочнике «Технологические установки» изначально есть установка с наименованием «КИ» (контрольные измерения), которая предназначена для привязки мест отбора проб в справочнике «Контрольные точки» к технологической структуре предприятия для лабораторных журналов «Контрольные измерения» или «Контроль повторяемости». Новые технологические установки для внутрилабораторного контроля создавать не требуется.

Другие технологические установки «КОС-50», «ВОС» предназначены для привязки к технологической структуре рабочих проб при использовании «Рабочего лабораторного журнала». Ответственный за ВЛК может ввести в справочник сведения об установках своего предприятия, чтобы отразить картину привязки рабочих проб к реальной технологической структуре, имеющейся на предприятии.

2.4.5. Справочник «Контрольные точки»

Общие сведения о справочнике. Справочник «Контрольные точки» предназначен для ввода и хранения данных о контрольных точках, каждая из которых характеризуется местом отбора пробы, привязкой к административно-технологической структуре предприятия, с указанием, какой объект, по какому нормативу и списку показателей будет анализироваться. Контрольная точка является обязательным полем в любом лабораторном журнале ЛИС, без нее нельзя ввести результаты анализа в запись журнала. В каждом журнале свои требования к контрольным точкам. Поэтому лучше создавать новые точки по аналогии с уже используемыми точками в конкретных лабораторных журналах. Для этого следует использовать кнопку «Дублирование контрольной точки», а не кнопку «Новая запись».

В справочнике «Контрольные точки» ЛИС «Химик-аналитик для ВЛК» были созданы варианты контрольных точек для объектов анализа «Питьевая вода», «Сточная вода» для рабочих проб и проб, предназначенных для внутрилабораторного контроля. Для рабочих проб создан определенный ассортимент контрольных точек на различные списки показателей (периодичность отбора). Эти контрольные точки могут также использоваться для целей внутрилабораторного контроля, но только в «Рабочем лабораторном журнале». Для внутрилабораторного контроля созданы несколько контрольных точек, по их подобию можно создать другие, необходимые в работе.

Далее в качестве примера показано создание записей в справочнике «Контрольные точки» для внутрилабораторного контроля исходя из предположения, что пробы, приготовленные для ВЛК, будут анализировать только по одному компоненту. Реально они могут быть

Рис. 2.31. Вкладка «Объект КХА» справочника «Контрольные точки» для определения концентрации хлористых солей в нефти

многокомпонентные, особенно при анализе рабочих проб, но это никак не влияет на ведение внутрилабораторного контроля.

Создание контрольной точки. В рассматриваемом примере для контроля погрешности будут проанализированы пробы, являющиеся образцами для контроля. Исходя из требований, представленных в п. 6 разд. 2.2.2, такие пробы должны регистрироваться в лабораторном журнале «Контрольные измерения» или «Контроль повторяемости». Это значит, что такая контрольная точка должна быть привязана к цеху «КИ» и установке «КИ».

Контрольную точку можно создать двумя методами: 1) создание новой записи в справочнике «Контрольные точки»; 2) дублирование существующей точки. Наиболее предпочтителен второй вариант, так как при дублировании вкладки «Привязка» и «Лаборатории» изменяться не будут, и необходимо только изменить сведения вкладки «Объект КХА». Для рассматриваемого примера вкладка «Объект КХА» справочника «Контрольные точки» представлена на рис. 2.31.

При создании новой контрольной точки необходимо ее привязать к цеху (КИ), технологической установке (КИ), необходимому объекту анализа, нормативу и списку показателей. Во вкладке «Лаборатории» автоматически устанавливаются название той лаборатории, в которой работает пользователь ЛИС. Названия контрольных точек должны быть уникальны.

Удаление контрольной точки. Перед удалением контрольной точки необходимо убедиться, что ни в одном лабораторном журнале нет записей, которые относятся к данной контрольной точке. Если записи есть, удалять такую контрольную точку нельзя.

2.4.6. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0»

Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0» предназначен для ввода и хранения сведений об алгоритмах, формулах расчета отдельных контрольных процедур, обработки серий контрольных процедур и оценки показателей качества результатов анализа. Лабораторная информационная система «Химик-аналитик для ВЛК» поставляется с набором алгоритмов контроля по ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 76–2004, ОСТ 95 10289–2005, Р 50.2.060–2008, РМГ 59–2003, ПНД Ф 12.10.1–2000. Эти алгоритмы (около 150) предназначены для ведения оперативного контроля

Наименование алгоритма: Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в ед. опр. код.)

Свойства | Формулы | Обработка | Оценка показателей

Краткое наименование: КШ_Погр(абс)_ОК Контроль: ВЛК

Тип: Карта Шухарта Вариант: Стандарт Вид: абс. Форма документа: 1

Группа: М. с использованием ОК ☐ Параллельные расчеты

Пояснения:

Наименование алгоритма и назначение - Карта Шухарта для контроля погрешности с использованием образца для контроля по РМГ 76-2004 (в единицах определяемых содержаний)

Вид контроля Контроль погрешности

Расчет результата контрольной процедуры $K_k = X_{кр} - C$
где $X_{кр}$ - результат контрольного измерения, C - аттестованное значение ОК.

Оценка результата контрольной процедуры $|K_k| \leq K$
где K - норматив контроля, $K = D_{л}$, где $D_{л}$ - характеристика погрешности результата анализа, соответствующая аттестованному значению ОК

Количество границ на контрольной карте Пять

Расчет границ на контрольной карте Линия среднего $K_{ср} = 0$, линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1 * K$, линии действия $K_d = \pm 1,5 * K$, где K - норматив контроля, коэффициенты 1 и 1,5 взяты из таблицы 6 РМГ 76

Рис. 2.32. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0», вкладка «Свойства» и пояснения к алгоритму

Наименование алгоритма: Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в ед. опр. код.)

Свойства | **Формулы** | Обработка | Оценка показателей

Формулы

- Процедура
- Серия
- Проверка услови...
- Проверка числа КП
- Оценка
- $t \leq \text{табл}$
- $t > \text{табл}$
- $D < 1/3, t \leq \text{табл}$
- $D < 1/3, t > \text{табл}$
- $D < 1/3, t \leq \text{табл}$
- $D < 1/3, t > \text{табл}$
- $D < 1/3, t \leq \text{табл}$
- $D < 1/3, t > \text{табл}$
- $D_n = D_{л}$
- $D_n = D_{в,н}$

Обработка процедуры Обработка серии Оценка показателя

Формула: $K_k = \text{ПоМетодикеП} (X(X) - C)$
 $K = \text{ПоМетодикеП} (M_{л}(\text{Погрешность Л}; 1; X; C))$
 $|K_k| = \text{abs}(K_k)$
 $K_k2 = K_k^2$
 $n = N("X")$

Переменные

- K_k
- C
- K
- K_k2
- n
- $|K_k|$
- X

Комментарий:

Результат контрольной процедуры

Номера для документов: 1 и

Дополнительная текстовая метка:

☐ СМК

В серию: Среднее В оценку: Сумма

☐ Искл. последующие

Принять: $|K_k| \leq K$

Рис. 2.33. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0», вкладка «Формулы»

в аналитической лаборатории, контроля стабильности результатов анализа лаборатории, проверки реактивов с просроченным сроком хранения.

Некоторые алгоритмы в поставляемой ЛИС для ВЛК могут отсутствовать (например, отраслевые по ОСТ 95 10289-2005) или находиться

в резерве (например, для методик с несимметричными границами погрешности), при необходимости в таких алгоритмах их нужно указать при заказе. Характеристика созданных алгоритмов приведена в гл. 3, там же приведены пояснения и рекомендации по их использованию. Возможно создание других типов алгоритмов статистического контроля, например для контроля качества продукции.

По умолчанию у пользователя нет прав на изменения в этом справочнике. Права установлены только на чтение и просмотр. Такой доступ к этому справочнику рекомендуется для всех пользователей ЛИС.

Примеры заполнения вкладок этого справочника для алгоритма «Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в ед. опр. сод.)» приведены на рис. 2.32–2.35.

Рис. 2.34. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0», вкладка «Обработка»

Рис. 2.35. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0», вкладка «Оценка показателей»

2.4.7. Справочник «Лаборатории»

Форма ввода справочника «Лаборатории» является центральным организующим моментом в ЛИС. Это связано с тем, что все формы ввода «Лабораторные журналы», а также такие формы журналов, как «Контрольные процедуры», «Калибровочный график», «Журнал учета реактивов», «Журнал приготовления растворов» и другие всегда относятся к определенной лаборатории.

Пользователь, входящий в программу «Химик-аналитик», также всегда имеет отношение к какой-либо лаборатории и видит прежде всего формы ввода своей лаборатории. Права на работу со справочниками и журналами ЛИС, выделяемые пользователю администратором ЛИС, могут распространяться как на свою, так и на другие лаборатории, конкретно для каждой формы. Это используется, если лаборатория состоит из отдельных достаточно автономных групп (лабораторий), ведущих свой внутрिलाбораторный контроль. В простейшем случае, когда лаборатория одна, метролог лаборатории переименовывает лабораторию № 1 из «Лаборатория качества готовой продукции» в свою (не пользуясь кнопкой «Новая запись»). На первой и второй вкладках он должен заменить все фамилии и должности – отразить конкретные сведения по своей лаборатории.

В таких справочниках, как «Объекты анализа», «Методы анализа», «Методики анализа», «Лаборатории» пользователю могут быть предоставлены права на доступ к внесению записей, относящихся к своей лаборатории, и (или нет) другим лабораториям, с возможностью их изменения, а могут быть установлены права только на просмотр записей, без возможности их изменения.

В лабораторных журналах используют данные методик анализа и контрольных точек, но для этого методики и точки должны быть привязаны к одному наименованию лаборатории в справочнике «Лаборатории». Если записи о контрольных точках и методиках создает один пользователь для своих лабораторных журналов, то проблем с привязкой не возникает, так как эта привязка осуществляется автоматически. Если решено использовать сведения о контрольных точках и методиках, созданных пользователем, относящимся к другой лаборатории, то такие записи методик анализа и контрольных точек нужно предварительно специально привязать к своей лаборатории (т. е. к лабораторным журналам своей лаборатории).

2.4.8. Работа с лабораторными журналами

Общие сведения о лабораторных журналах. Формы ввода «Лабораторные журналы» предназначены для первичного ввода данных о месте и времени отбора пробы и результатов ее анализа по всем показателям, выполнения необходимых расчетов, связанных с анализом, хранения этих данных, их архивирования и последующего использования при создании документов на основе лабораторных журналов. Каждая форма ввода индивидуально настраивается, однако в ЛИС для ВЛК создание новых форм журналов не предусмотрено.

Объект анализа:	Нефть
Норматив объекта анализа:	Все показатели объекта
Контрольная точка:	КИ - Нефть - Хлористые соли
Показатель для проверки (список показателей):	КИ-Хлористые соли в нефти
Методика для проверки:	Нефть - Хлористые соли (метод А) - титр
Задание выдал:	Мищенко В.И.
Дата выдачи задания:	10.02.2009
Время выдачи задания:	11:25
ФИО лаборанта выполнившего задание:	Мищенко В.И.

Рис. 2.36. Пример заполнения полей вкладки «Информация о пробе» лабораторного журнала «Контрольные измерения»

Ввод данных в лабораторный журнал. Исходные данные примера № 2 (см. подразд. 2.4.1) приведены в табл. 2.6 с результатами анализов контрольных определений образца для контроля ($C_{\text{атт}} = 7,6 \text{ мг/дм}^3$). Необходимо эти результаты ввести в лабораторный журнал «Контрольные измерения». Для создания первой записи в журнале следует нажать на кнопку «Новая запись». В обновившихся полях первой вкладки журнала заполняют поле «Шифр пробы». Далее из выпадающих списков заполняют остальные поля (рис. 2.36) по порядку и вводят даты, если необходимо. Фамилии сотрудников предварительно должны быть введены в справочнике «Лаборатории».

На второй вкладке журнала вводят результаты параллельных определений первой пробы образцом для контроля (рис. 2.37).

В лабораторных журналах ЛИС существует возможность дублирования текущей записи. При этом можно создать как полную копию текущей записи с теми же результатами анализа, так и копию вкладки «Информация о пробе». При дублировании копии вкладки достаточно поменять дату, время отбора пробы, «Шифр пробы» и заменить результаты контрольных определений.

Показатель и методика анализа		Результаты		Норма	Ис
1	Хлористые соли	мг/дм ³	8	= 7.9	М
			7.8		М
	ГОСТ		± 2.1	В.:	Пр

Рис. 2.37. Результаты параллельных определений хлористых солей в нефти первой пробы на вкладке «Результаты анализа» лабораторного журнала «Контрольные измерения»

При необходимости обеспечить сохранение введенных данных существует возможность установить переключатель «Анализы завершены», после чего изменять данные этой записи журнала будет нельзя. Хотя перевод этого переключателя в положение «Анализы завершены» не влияет на последующую обработку данных и представление результатов в документах, тем не менее рекомендуется устанавливать его хотя бы для одной записи в серии контрольных определений по ВЛК.

2.4.9. Журнал «Контрольные процедуры 2.0»

Создание серии. В журнале «Контрольные процедуры 2.0» необходимо первоначально организовать серию контрольных процедур. После создания новой записи вносят наименование серии, выбирают контролируемый объект, показатель и методику анализа, диапазон концентраций использования методики, а также алгоритм контроля. Указывают планируемый период контроля (рис. 2.38).

Создание первой контрольной процедуры. Далее в нижней части формы «Контрольные процедуры 2.0» создаем первую контрольную процедуру, нажимая мышкой на кнопку «Новая запись». В результате этого в соответствии с установленным алгоритмом в нижней части формы развернется одна или несколько лент для ввода данных по алгоритму. Для примера № 2 (алгоритм – карта Шухарта с образцом для контроля) две ленты: одна под аттестованное значение образца для контроля, вторая под результат анализа из лабораторного журнала.

В ленту «С» в поле «Значение» вводят «7,60» – аттестованное значение концентрации образца для контроля. В ленту «Х» в поле «Журнал» из выпадающего списка устанавливают журнал – «Контрольные измерения», так как результаты примера № 2 введены именно в этом лабораторном журнале. В поле «Запись» из выпадающего списка устанавливают результат первого контрольного определения, ориентируясь по шифру пробы – «1 Хл с ОК нефти» в колонке «Шифр» (рис. 2.39).

Серия: Хлористые в нефти серия с ОК=7,6 мг/дм³ 2009

Период с: 01.02.2009 по: 30.06.2009 Исполнитель: Мищенко В.И.

Объект анализа:

Объект: Нефть

Показатель: Хлористые соли

Линия=32 Методика: Нефть - Хлористые соли (метод А) - титр

Алгоритм:

Тип: Карта Шухарта М/л Группа: М. с использованием ОК Диапазон от: 3 до: 10

Алгоритм: КШ_Погр[абс]_ОК: Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в ед.опр.сод.)

Результат:

Контрольные процедуры


Рис. 2.38. Организация серии контрольных процедур для контроля погрешности с помощью карты Шухарта с применением ОК (в единицах определяемых содержаниях) при анализе хлористых солей в нефти в журнале «Контрольные процедуры 2.0»

Рис. 2.39. Организация контрольной процедуры № 1 в серии с образцом для контроля, ввод аттестованного значения и результата анализа на вкладке «Переменные»

[illegible]

Рис. 2.40. Форма «Формирование серии контрольных процедур» (выбор 31 результата анализа)

Создание следующих контрольных процедур. Серию можно создавать двумя способами: 1) так, как описано выше, по одной процедуре с установкой результата анализа в каждую переменную; 2) используя форму «Формирование серии контрольных процедур».

Форму «Формирование серии контрольных процедур» используют, если все результаты анализов для серии уже введены в лабораторный журнал. Форма позволяет после введения обычным образом первой процедуры, создавать по аналогии следующие процедуры, можно сразу всю серию (в данном примере еще 31 процедуру). Форму открывают кнопкой «Сформировать серию контрольных процедур» .

В форме устанавливают количество создаваемых процедур. В окне «Записи журнала» выбирают необходимые записи из лабораторного журнала (по шифру пробы, по дате и др.) и перебрасывают в окно «Выбранные записи журнала» (рис. 2.40).

Число выбранных записей должно быть равно «Кол-во процедур» в поле, расположенным в верхней части формы, только при этом условии внизу формы появляется кнопка «Готово». После просмотра и корректировки списка выбранных результатов анализа, на их основе создают контрольные процедуры, нажимая кнопку «Готово» (рис. 2.41).


Расчеты и представление результатов по серии. После создания всех процедур серии следует нажать кнопку «Пересчитать все процедуры и вычислить параметры серии». При этом открывается форма «Результаты обработки серии» на вкладке «Расчеты» (рис. 2.42).

На вкладке «КШ погрешности» создается карта Шухарта по контролю погрешности, представленная на рис. 2.43.

На вкладке «Анализ серии» (рис. 2.44) можно увидеть сообщение о тревожном признаке карты Шухарта, относящемся к 24-й процедуре. В целом лаборатория удерживала погрешность результатов анализа в стабильном состоянии.

При закрытии формы «Результаты обработки серии», при необходимости можно поставить «птичку» в переключатель «Готово», чтобы следующий раз не ждать повторного пересчета серии.

После обработки серии появляются расчеты и результаты по каждой контрольной процедуре на вкладке «Результаты» (рис. 2.45). В окне «Результат» отражается: 1) проверка успешности (реализация основного правила контроля п. 5.5.3 РМГ 76–2004) – результат контрольной процедуры K_k меньше, чем норматив контроля, – процедура удовлетворительная; 2) проверка условия на исключение процедуры при оценке показателей качества результатов анализа на новый период; если результат контрольной процедуры по модулю меньше предела действия (см. РМГ 76–2004, п. 6.3.3.5), то процедура не исключена.

Оценка показателей качества результатов анализа на новый период. При необходимости посмотреть результаты расчетов показателей качества на новый период по данным серии следует нажать кнопку  «Оценить показатели качества результатов анализа».

Выбранные записи журнала:

№	Дата	Время	Шифр	Контрольная точка
5	18.0...	16:35	2 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
6	25.0...	16:36	3 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
7	01.0...	16:38	4 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
8	07.0...	16:38	5 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
9	12.0...	16:38	6 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
10	20.0...	16:39	7 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
11	26.0...	16:40	8 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
12	30.0...	16:40	9 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
13	03.0...	16:41	10 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
351	02.0...	08:57	11 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
15	13.0...	16:41	12 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
16	18.0...	16:42	13 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
17	23.0...	16:42	14 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
18	25.0...	16:43	15 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
19	29.0...	16:43	16 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
20	04.0...	16:44	17 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
21	07.0...	16:47	18 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
22	11.0...	16:48	19 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
23	15.0...	16:48	20 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
24	21.0...	16:48	21 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
25	24.0...	16:49	22 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
26	28.0...	16:49	23 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
27	31.0...	16:49	24 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
28	04.0...	16:50	25 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
29	09.0...	16:50	26 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
30	12.0...	16:51	27 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
31	17.0...	16:52	28 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
32	19.0...	16:52	29 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
33	23.0...	16:52	30 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
350	29.0...	08:56	31 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..
352	30.0...	09:07	32 Хл с ОК нефть	КИ - Нефть - Хлор..

Всего: 31

Сформировать серию контрольных процедур

Рис. 2.41. Форма «Формирование серии контрольных процедур» с подготовленными результатами анализа для создания 31 контрольной процедуры

Данная серия показывает (рис. 2.46), что вычисленное значение характеристики погрешности чуть хуже, чем те, что используются, несмотря на то что на карте Шухарта явных тревожных признаков нет. Оставляя существующее значение погрешности, в последующем необходимо обратить внимание на более тщательное выполнение экспериментов по этой методике анализа.

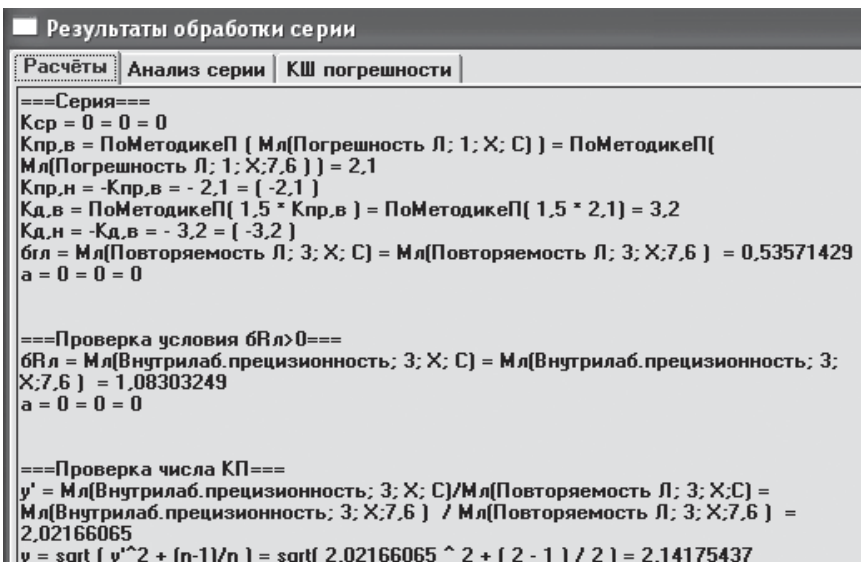


Рис. 2.42. Расчеты значений линий для карты Шухарта, условий и коэффициентов, используемых при расчете минимального числа контрольных процедур, необходимых для оценки характеристики погрешности результатов анализа лаборатории на новый период

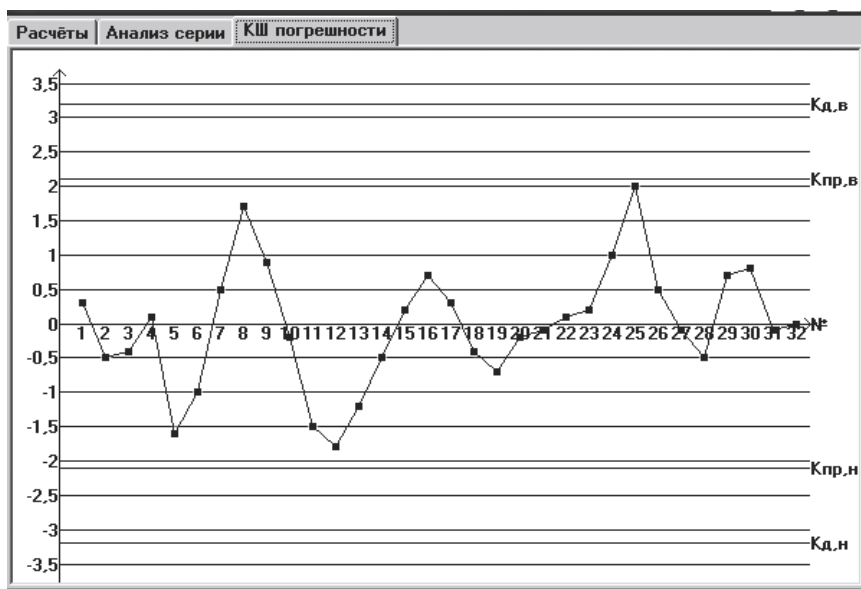


Рис. 2.43. Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности с применением ОК при определении хлористых солей в нефти

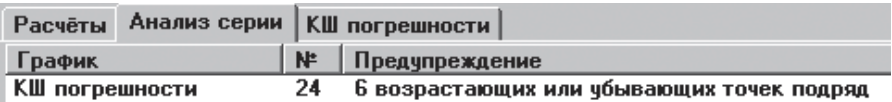


Рис. 2.44. Форма «Результаты обработки серии», вкладка «Анализ серии». Результаты анализа контрольной карта Шухарта

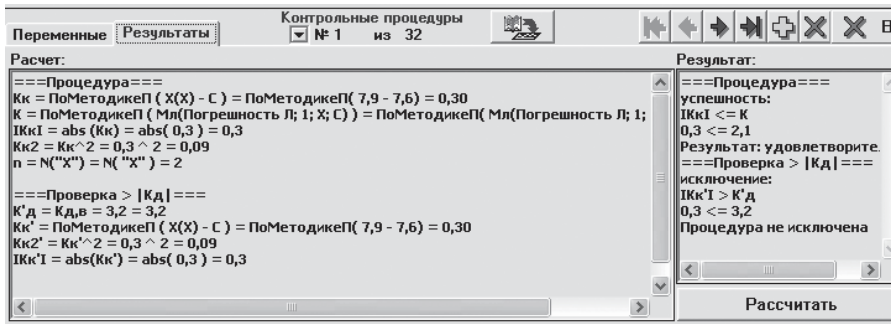


Рис. 2.45. Вкладка «Результаты» журнала «Контрольные процедуры 2.0» с результатами по первой процедуре

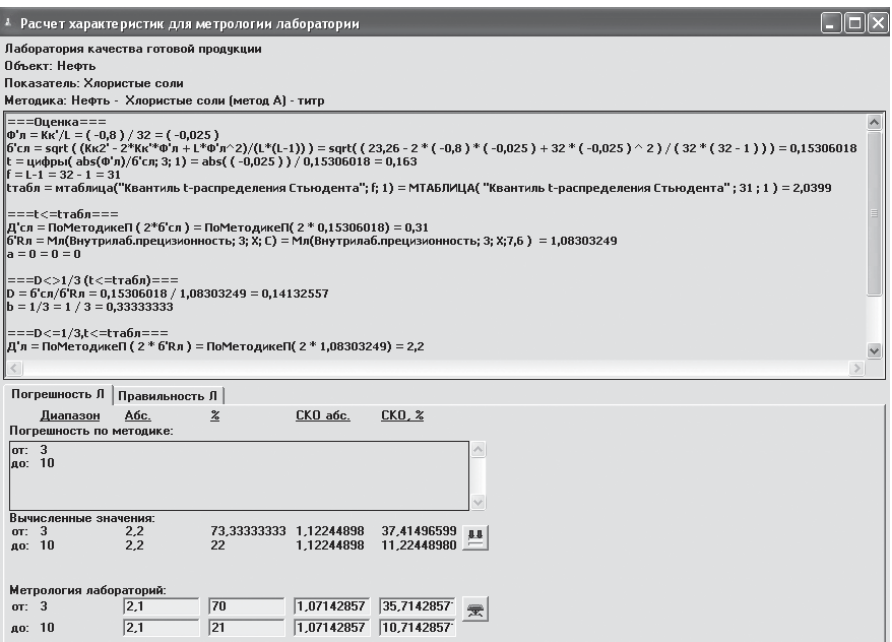


Рис. 2.46. Форма «Расчет характеристик для метрологии лаборатории» с рассчитанными показателями качества результатов анализа («Погрешность Л» и «Правильность Л»)

Создание документа ЛИС. Для представления карты Шухарта в качестве документа лаборатории используем предварительно созданную

Лаборатория качества готовой продукции
Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности с
использованием ОК
(в единицах измеряемых содержаний)

Хлористые в нефти серия с ОК=7,6 мг/дм³ 2009 год

Контролируемый объект		Нефть			
Определяемый компонент		Хлористые соли			
Методика анализа		ГОСТ			
Единица измерения		мг/дм ³			
Период заполнения контрольной карты		01.02.2009 - 30.06.2009			
Предел предупреждения		Кпр, н =	-2.1	Кпр, в =	2.1
Предел действия		Кд, н =	-3.2	Кд, в =	3.2
Средняя линия		Кср =	0		
Номер контрольной процедуры i $(i=1, 30)$	Результат контрольного измерения X_i	Аттестованное значение ОК C	Результат контрольной процедуры $K_k = X - C$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб
1	7.9	7,60	0.3		
2	7.1	7,60	-0.5		
3	7.2	7,60	-0.4		
4	7.7	7,60	0.1		
5	6.0	7,60	-1.6		
6	6.6	7,60	-1		
7	8.1	7,60	0.5		
8	9.3	7,60	1.7		
9	8.5	7,60	0.9		
10	7.4	7,60	-0.2		
11	6.1	7,60	-1.5		
12	5.8	7,60	-1.8		
13	6.4	7,60	-1.2		
14	7.1	7,60	-0.5		
15	7.8	7,60	0.2		
16	8.3	7,60	0.7		
17	7.9	7,60	0.3		
18	7.2	7,60	-0.4		
19	6.9	7,60	-0.7		
20	7.4	7,60	-0.2		
21	7.5	7,60	-0.1		
22	7.7	7,60	0.1		
23	7.8	7,60	0.2		
24	8.6	7,60	1		6 возрастающих или убывающих точек подряд
25	9.6	7,60	2		

Рис. 2.47. Документ «Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности с использованием ОК» (первая страница)



Рис. 2.48. Документ «Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности с использованием ОК» (третья страница)

форму документа «Карта Шухарта погрешности с использованием ОК» (рис. 2.47, 2.48). Формы документов ЛИС соответствуют требованиям нормативных документов, например РМГ 76–2004 (приложение К).

2.4.10. Другие варианты обработки результатов анализа примера № 2

В разд. 2.4.9 рассмотрена серия контрольных процедур для контроля только погрешности. Эти же результаты анализов могут быть обработаны с использованием других алгоритмов, например с использованием алгоритма «Карты Шухарта повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности с ОК (в ед. опр. сод.)» с целью контроля нескольких показателей качества: повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности, в том числе контроль погрешности с использованием контрольных карт кумулятивных сумм.

Для этого создают серию контрольных процедур, используя те же результаты анализов. После статистической обработки данных форма «Результаты обработки серии» содержит на первой вкладке расчеты, связанные с контрольными картами по каждому показателю качества (рис. 2.49), вкладки с картой Шухарта контроля повторяемости (рис. 2.50), картой Шухарта контроля погрешности (рис. 2.51), картой Шухарта контроля внутрилабораторной прецизионности (рис. 2.52) и картой кумулятивных сумм для контроля погрешности с использованием образца для контроля (рис. 2.53), а также вкладку «Анализ серии» (рис. 2.54).

Расчёты	Анализ серии	ККС погрешности	КШ повторяемости	КШ погрешности	КШ внутрилаб.прецизионности
<pre> ===КШ повторяемости=== n = цифры(n1; 0; 1) = 2 = 2 a1 = мтаблица("Значения коэффициентов"; n; 1) = МТАБЛИЦА("Значения коэффициентов" ; 2 ; 1) = 1,128 A1,n = мтаблица("Значения коэффициентов"; n; 2) = МТАБЛИЦА("Значения коэффициентов" ; 2 ; 2) = 2,834 A2,n = мтаблица("Значения коэффициентов"; n; 3) = МТАБЛИЦА("Значения коэффициентов" ; 2 ; 3) = 3,686 б1л = ПоМетодикеП(Мл(Повторяемость Л; 3; X; C)) = ПоМетодикеП(Мл(Повторяемость Л; 3; X;7,6)) = 0,54 гср = ПоМетодикеП(a1 * б1л) = ПоМетодикеП(1,128 * 0,54) = 0,61 гпр = ПоМетодикеП(A1,n * б1л) = ПоМетодикеП(2,834 * 0,54) = 1,5 гд = ПоМетодикеП(A2,n * б1л) = ПоМетодикеП(3,686 * 0,54) = 2,0 ===КШ погрешности=== Кср = 0 = 0 = 0 Кпр,в = ПоМетодикеП(Мл(Погрешность Л; 1; X; C)) = ПоМетодикеП(Мл(Погрешность Л; 1; X;7,6)) = 2,1 Кд,в = ПоМетодикеП(1,5 * Мл(Погрешность Л; 1; X; C)) = ПоМетодикеП(1,5 * Мл(Погрешность Л; 1; X;7,6)) = 3,2 Кпр,н = -Кпр,в = -2,1 = { -2,1 } Кд,н = -Кд,в = -3,2 = { -3,2 } Дл4 = ПоМетодикеП(Мл(Погрешность Л; 1; X; C)/4) = ПоМетодикеП(Мл(Погрешность Л; 1; X;7,6) / 4) = 0,53 Гв = ПоМетодикеП(2,4 * Мл(Погрешность Л; 1; X; C)) = ПоМетодикеП(2,4 * Мл(Погрешность Л; 1; X;7,6)) = 5,0 Гн = -Гв = -5 = { -5 } ===КШ ВЛП=== бРл = ПоМетодикеП(Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X; C)) = ПоМетодикеП(Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X;7,6)) = 1,1 Вср = ПоМетодикеП(1,128 * бРл) = ПоМетодикеП(1,128 * 1,1) = 1,2 Впр = ПоМетодикеП(2,834 * бРл) = ПоМетодикеП(2,834 * 1,1) = 3,1 Вд = ПоМетодикеП(3,686 * бРл) = ПоМетодикеП(3,686 * 1,1) = 4,1 ===Проверка числа КП=== бРл = Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X; C) = Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X;7,6) = 1,08303249 б1л = Мл(Повторяемость Л; 3; X; C) = Мл(Повторяемость Л; 3; X;7,6) = 0,53571429 y' = бРл/б1л = 1,08303249 / 0,53571429 = 2,02166065 y = sqrt(y'^2 * (n-1)/n) = sqrt(2,02166065 ^ 2 * (2 - 1) / 2) = 2,14175437 </pre>					

Рис. 2.49. Форма «Результаты обработки серии» для алгоритма «Карты Шухарта повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности с ОК (ед. опр. сод.)», вкладка «Расчёты»

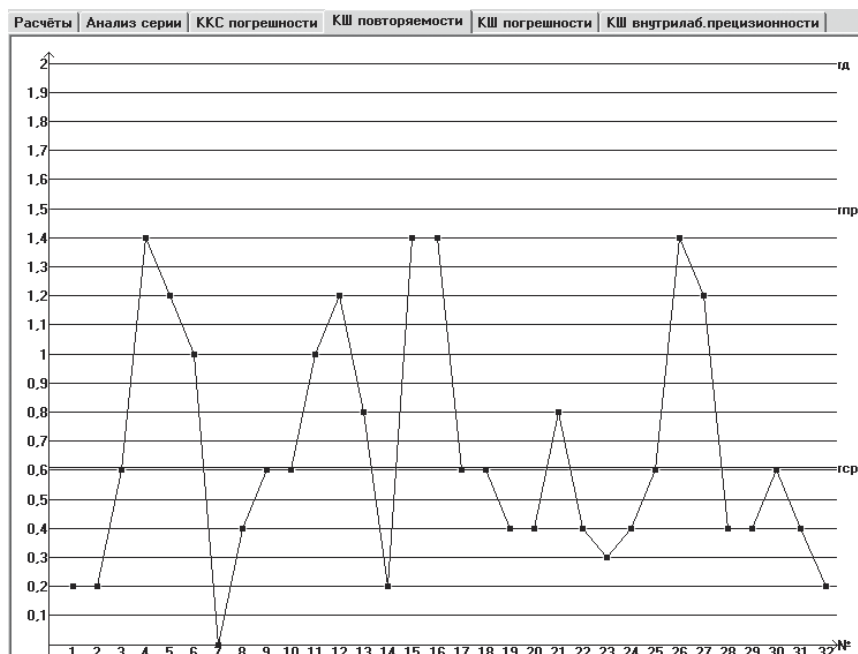


Рис. 2.50. Результаты обработки серии, вкладка «КШ повторяемости»

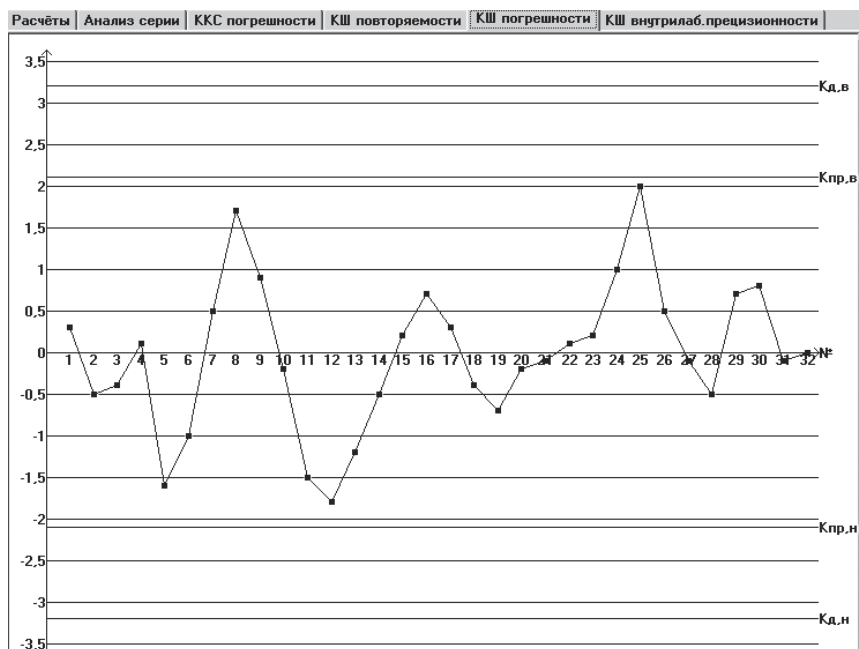


Рис. 2.51. Результаты обработки серии, вкладка «КШ погрешности»

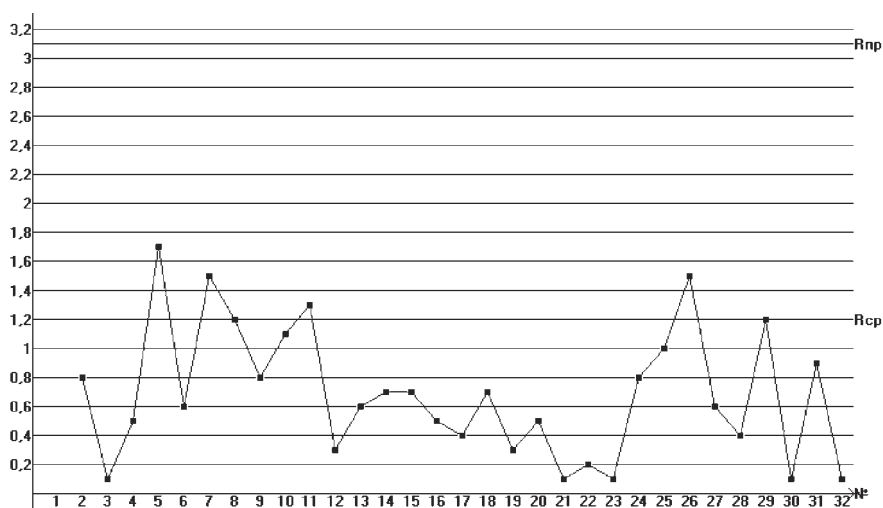


Рис. 2.52. Результаты обработки серии, вкладка «КШ внутрилаб. прецизионности»

Комплексный анализ результатов контрольных процедур по нескольким показателям качества дает значительно больше информации о стабильности результатов анализа лаборатории по данной методике анализа.

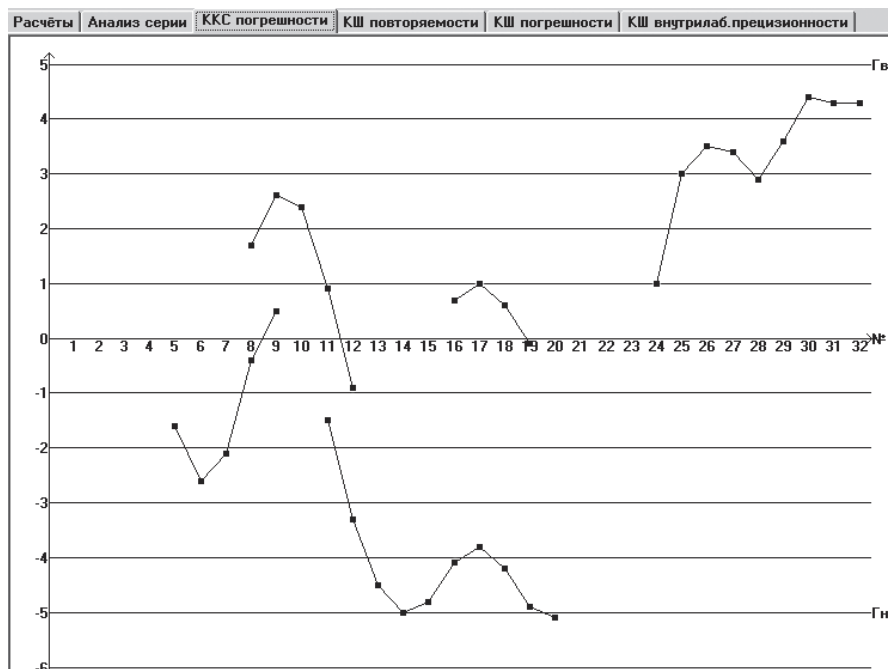


Рис. 2.53. Результаты обработки серии, вкладка «ККС погрешности»

Результаты обработки серии					
Расчёты	Анализ серии	ККС погрешности	КШ повторяемости	КШ погрешности	КШ
График	№	Предупреждение			
ККС погрешности	20	Кумулятивная сумма вышла за границы регулирования			
КШ повторяемости	12	6 возрастающих точек подряд			
КШ погрешности	24	6 возрастающих или убывающих точек подряд			

Рис. 2.54. Результаты обработки серии, вкладка «Анализ серии»

2.5. Контроль погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (пример № 3)

2.5.1 Исходные данные

Пример «Железо общее в сточной воде – контроль погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок». Пример приведен для того, чтобы ознакомить с особенностями создания более сложного алгоритма контроля, у которого контрольная процедура содержит три результата анализа и две константы (коэффициент разбавления и величина добавки).

Таблица 2.7. Метрологические характеристики методики анализа

Диапазон измеряемых содержаний, мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \delta$, %	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $\pm D$, %	Норматив оперативного контроля сходимости $\pm d$, %
0,1–1,0	30	33	23
1,0–5,0	15	17	11
5,0–10,0	10	11	9

Таблица 2.8. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Диапазон измеряемых содержаний, мг/дм ³	Характеристика погрешности $\pm \delta_{\text{л}}$, %	Предел внутрिलाбораторной прецизионности $\pm R_{\text{л}}$, %	Предел повторяемости $\pm r_{\text{л}}$, %
0,1–1,0	25	28	23
1,0–5,0	13	14	11
5,0–10,0	8	9	9

Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2.50–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

В табл. 2.7, 2.8 представлены метрологические характеристики методики анализа, а также установленные расчетами и принятые показатели качества результатов анализа в конкретной лаборатории.

В нормативном документе на методику анализа для оперативного контроля погрешности рекомендуется использовать метод разбавления совместно с методом добавок. Используем этот метод для построения карты Шухарта.

Результаты контрольных определений (мг/дм³) рабочих, разбавленных и разбавленных с введенной добавкой проб, которые приведены в табл. 2.9, получали в первом полугодии 2006 г.; использовали коэффициент разбавления пробы $\eta = 2$, добавку $C_{\text{д}} = 1,5$ мг/дм³. Для приготовления добавки был использован государственный стандартный образец 7835–2000 состава раствора ионов – железа(III) с аттестованной концентрацией 1,00 г/дм³. Все результаты находятся в поддиапазоне измерений от 1 до 5 мг/дм³.

Результаты анализа рабочей пробы ($X_{\text{пр}}$) вводят в «Рабочий лабораторный журнал», результаты контрольных измерений разбавленной пробы ($X_{\text{р}}$) и разбавленной пробы с добавкой ($X_{\text{рд}}$) – в лабораторный журнал «Контрольные измерения».

Таблица 2.9. Результаты анализов в серии контрольных процедур для контроля погрешности по алгоритму с применением метода разбавления пробы совместно с методом добавок

Номер	Результаты анализа, мг/дм ³		
	рабочей пробы $X_{пр}$	разбавленной пробы X_p	разбавленной пробы с добавкой $X_{рд}$
1	3,36	1,78	3,38
2	2,75	1,33	2,91
3	3,03	1,45	2,94
4	2,44	1,55	2,99
5	3,08	1,56	2,98
6	3,12	1,37	3,33
7	3,17	1,89	3,07
8	3,43	1,49	3,11
9	3,59	1,77	3,14
10	3,55	1,56	3,16
11	3,78	1,51	3,09
12	2,99	1,49	2,99
13	3,03	1,52	2,88
14	3,06	1,54	2,57
15	2,86	1,63	2,49
16	2,97	1,61	2,91
17	3,04	1,73	3,02
18	3,02	1,68	3,23
19	3,09	1,57	3,14
20	2,98	1,46	3,05
21	3,00	1,45	3,01
22	2,85	1,49	3,08
23	3,11	1,53	2,87
24	3,07	1,54	2,96
25	3,03	1,48	2,92
26	2,94	1,51	3,04
27	2,90	1,55	3,01
28	2,87	1,47	3,07
29	3,13	1,56	3,06
30	3,11	1,54	3,03

2.5.2. Создание записи для серии контрольных процедур

В журнале «Контрольные процедуры 2.0» создают новую запись, дают название серии, например «Железо в СВ – Погрешность КШ (отн.) – (ПНДФ 50-96) – 1 пол 2006» (рис. 2.55), заполняют поля, в том числе поля контролируемого поддиапазона методики анализа. Создают первую контрольную процедуру в серии (рис. 2.56), пока без заполнения полей. После этого необходимо перейти к вводу результатов анализа в лабораторные журналы.

Серия: Железо в СВ - Погрешность КШ (отн.) - (ПНДФ 50-96) - 1 пол 2006 N=

Период с: 01.01.2006 по: 30.06.2006 Исполнитель:

Объект анализа: Сточная вода

Показатель: Железо общее

Методика: СВ - железо общее с сульфосал.к-той - фото

Алгоритм:

Тип: Карта Шухарта ☒ М/П Группа: М. добавок и разбавления Диапазон от: 1 до: 5

Алгоритм: КШ_Погр(абс)_Разб_Доб; Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления совместно

Рис. 2.55. Серия контрольных процедур для контроля погрешности по определению железа общего в сточной воде

Переменные Результаты Контрольные процедуры № 1 из 1

X Лаборатория: Лаборатория качества готовой продукции Запись: Журнал: Значение: R

Xp Лаборатория: Лаборатория качества готовой продукции Запись: Журнал: Значение: Cд

Xpd Лаборатория: Лаборатория качества готовой продукции Запись: Журнал: Значение: R

Рис. 2.56. Первый этап создания первой процедуры в серии

2.5.3. Ввод данных в лабораторные журналы и формирование контрольных процедур

Результаты анализов общего железа в рабочей пробе вносят в «Рабочий лабораторный журнал». Результаты анализов разбавленной пробы и разбавленной пробы с добавкой вносят в лабораторный журнал «Контрольные измерения». После ввода всех результатов измерений в лабораторные журналы эти результаты перебрасывают в журнал «Контрольные процедуры 2.0». Для окончательного формирования первой контрольной процедуры (рис. 2.57) необходимо ввести значение степени разбавления ($R = 2$) и значение добавки ($C_d = 1,5$).

После заполнения всех процедур и обработки всей серии получают данные результатов расчета по отдельным процедурам (рис. 2.58), по всей серии (рис. 2.59), строят карту Шухарта и дают ее анализ (рис. 2.60).

Переменные		Результаты		Контрольные процедуры		№ 1 из 1	
X	Лаборатория:	Лаборатория качества готовой продукции	Запись:	264	Иванова И.В.	СВ - железо общее с сул	
	Журнал:	Рабочий лабораторный журнал	Ираб =		3.36		
R	Значение:	2					
Xp	Лаборатория:	Лаборатория качества готовой продукции	Запись:	242	Иванова И.В.	СВ - железо общее с сул	
	Журнал:	Контрольные измерения	IP =		1.78		
Сд	Значение:	1.5					
Xpd	Лаборатория:	Лаборатория качества готовой продукции	Запись:	243	Иванова И.В.	СВ - железо общее с сул	
	Журнал:	Контрольные измерения	IPd =		3.38		

Рис. 2.57. Заполнение первой контрольной процедуры в журнале «Контрольные процедуры 2.0» для алгоритма «Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавки (ед. опр. сод.)»

Переменные		Результаты		Контрольные процедуры		№ 1 из 30	
Расчет:				Результат:			
Процедура== $X(X) = 3,36 = 3,36$ $X(Xp) = 1,78 = 1,78$ $X(Xpd) = 3,38 = 3,38$ $\text{ПоМетодикеП}(X'' + (R-1) * X' - Xp - Cд) = \text{ПоМетодикеП}(3,38 + (2-1) * 1,78 - 3,36 - 1,5) = 0,30$ $\text{IoМетодикеП}(\sqrt{\text{Мл}(\text{Погрешность П; 1; Xpd; X''})^2 + (R-1)^2 * \text{Мл}(\text{Погрешность П; 1; Xp; X'})^2 + \text{Мл}})$ $= \text{abs}(Kk) = \text{abs}(0,3) = 0,3$ $= Kk^2 = 0,3^2 = 0,09$ $q("X") = N("X") = 2$ Проверка > ИКДИ== $X(X) = 3,36 = 3,36$ $X(Xp) = 1,78 = 1,78$ $X(Xpd) = 3,38 = 3,38$ $\text{ПоМетодикеП}(Xpd + (R-1) * Xp - Xp' - Cд) = \text{ПоМетодикеП}(3,38 + (2-1) * 1,78 - 3,36 - 1,5) = 0,30$ $= Kдв = 0,9 = 0,9$ $= Kk^2 = 0,3^2 = 0,09$ $= \text{abs}(Kk) = \text{abs}(0,3) = 0,3$				====Процедура==== успешность: $IKk1 \leq K$ $0,3 \leq 0,66$ Результат: удовлетворите. ====Проверка > ИКДИ==== исключение: $IKk1 > Kд$ $0,3 < 0,9$ Процедура не исключена			

Рис. 2.58. Расчеты и результаты по первой процедуре

2.6. Оценка эффективности лабораторной информационной системы «Химик-аналитик» для внутреннего контроля

Рассмотрим эффективность (как экономии рабочего времени сотрудников) внедрения ЛИС «Химик-аналитик» с функциональным блоком ВЛК 2.0 на примере одной из лабораторий на электростанции.

При оценке эффективности необходимо знать структуру затрат времени при оформлении серий результатов анализа контрольных процедур в лаборатории «в ручную» (с использованием калькулятора) на бумажном листе и с использованием ЛИС ВЛК 2.0. Результаты расчета затрат времени для трех основных типов серий из 30 процедур приведены в табл. 2.12. При выполнении расчетов не учитывалось время на расчет

Расчёты	Анализ серии	КШ погрешности
<p>===Серия=== $K_{ср} = 0 = 0 = 0$ $K_{пр.в} = \text{ПоМетодикеП} \left(\sqrt{\text{Мл(Погрешность Л; 1; Хр; X')}^2 + (R-1)^2 * \text{Мл(Погрешность Л; 1; Хр; X')}^2 + \text{Мл(Погрешность Л; 1; X; Xп)}^2} \right) = \text{ПоМетодикеП} \left(\sqrt{\text{Мл(Погрешность Л; 1; Хрд; 3,0143333)}^2 + (2-1)^2 * \text{Мл(Погрешность Л; 1; Хр; 1,55366667)}^2 + \text{Мл(Погрешность Л; 1; X; 3,07866667)}^2} \right) = 0,60$ $K_{пр.н} = -K_{пр.в} = -0,6 = \{-0,6\}$ $K_{д.в} = \text{ПоМетодикеП} (1,5 * K_{пр.в}) = \text{ПоМетодикеП}(1,5 * 0,6) = 0,90$ $K_{д.н} = -K_{д.в} = -0,9 = \{-0,9\}$ $бг\text{л} = \text{Мл(Повторяемость Л; 3; X; Xп)} = \text{Мл(Повторяемость Л; 3; X; 3,07866667)} = 0,12094762$ $a = 0 = 0 = 0$</p> <p>===Проверка условия $бРл > 0$=== $бРл = \text{Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X; Xп)} = \text{Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X; 3,07866667)} = 0,15560048$ $a = 0 = 0 = 0$</p> <p>===Проверка числа КР=== $y' = \text{Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X; Xп)} / \text{Мл(Повторяемость Л; 3; X; Xп)} = \text{Мл(Внутрилаб.прецизионность; 3; X; 3,07866667)} / \text{Мл(Повторяемость Л; 3; X; 3,07866667)} = 1,28651132$ $y = \sqrt{y'^2 + (n-1)/n} = \sqrt{1,28651132^2 + (2-1)/2} = 1,46802976$</p>		

Рис. 2.59. Расчёты и результаты по всей серии

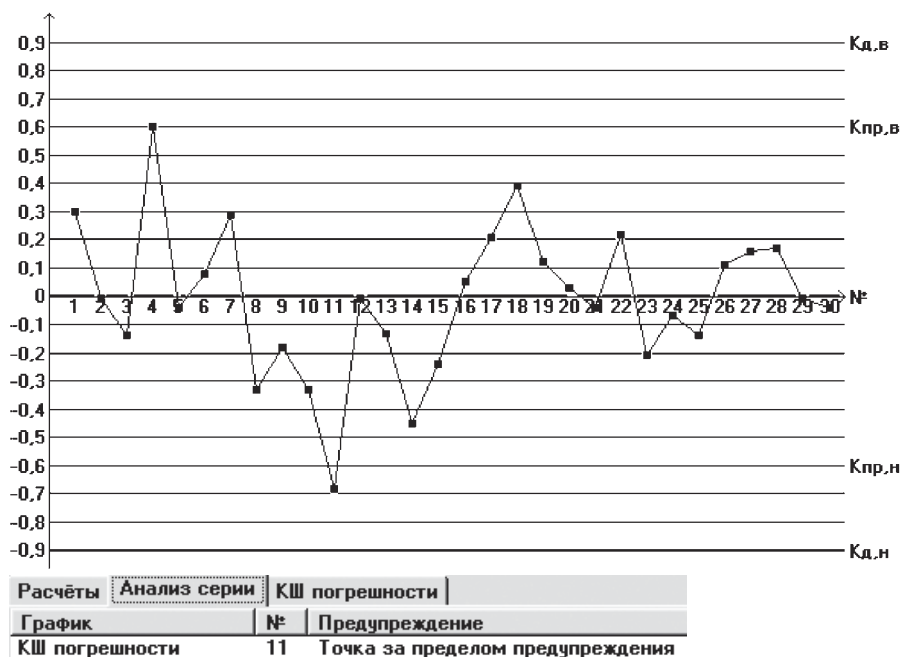


Рис. 2.60. Карта Шухарта и результаты ее анализа

Таблица 2.12. Затраты времени на оформление одной карты Шухарта из 30 контрольных процедур (КП) «вручную» и с использованием ЛИС

Построение карт Шухарта					Экономия времени на серию
«Вручную»		С использованием ЛИС			
Затраты времени на одну КП	Затраты времени на серию	Суммарные затраты времени	Затраты времени на одну КП	Затраты времени на серию	
Метод с образцом для контроля					
• 0,5 мин (проверка приемлемости результатов анализа, расчет результатов K_{κ} , K и их сравнение)	2 мин (расчет линий карты Шухарта, построение графика, его анализ)	$(0,5 + 0,5) \cdot 30 + 2 = 32$ мин	• 0,2 мин (проверка приемлемости результатов анализа и вставка в контрольную процедуру) • 0,5 мин (нанесение точки, пересчет графика и его анализ)	Затрат нет (они входят в затраты времени на нанесение точки)	$(0,2 + 0,5) \cdot 30 = 21$ мин
• 0,5 мин (нанесение точки и анализ графика)					$32 - 21 = 11$ мин
Метод с добавкой					
• $0,25 \text{ мин} \cdot 2 \text{ шт.} = 0,5$ мин (проверка приемлемости двух результатов анализа)	2 мин. (расчет линий карты Шухарта, построение графика, его анализ)	$(0,5 + 0,25 + 0,5) \cdot 30 + 2 = 39,5$ мин	• $0,2 + 0,2 = 0,4$ мин (проверка приемлемости двух результатов анализа и вставка в контрольную процедуру) • 0,5 мин (нанесение точки, пересчет графика и его анализ)	Затрат нет (они входят в затраты времени на нанесение точки)	$(0,4 + 0,5) \cdot 30 = 27$ мин
• 0,25 мин (расчет результатов K_{κ} , K и их сравнение)					$39,5 - 27 = 12,5$ мин
• 0,5 мин (нанесение точки и анализ графика)					

Таблица 2.12. (окончание)

Построение карт Шухарта					Экономия времени на серию
«Вручную»		С использованием ЛИС			
Затраты времени на одну КП	Затраты времени на серию	Суммарные затраты времени	Затраты времени на одну КП	Затраты времени на серию	
Метод с разбавлением и добавкой					
• $0,25 \text{ мин} \cdot 3 \text{ шт.} = 0,75 \text{ мин}$ (проверка приемлестии трех результатов анализа)	2 мин (расчет линий карты Шухарта, построение графика, его анализ)	$(0,75 + 0,5 + 0,5) \cdot 30 + 2 = 54,5 \text{ мин}$	• $0,2 \text{ мин} \cdot 3 \text{ шт.} = 0,6 \text{ мин}$ (проверка приемлестии трех результатов анализа и вставку в контрольную процедуру) • $0,5 \text{ мин}$ (нанесение точки, пересчет графика и его анализ)	Затрат нет (они входят в затраты времени на нанесение точки)	$54,5 - 33 = 21,5 \text{ мин}$

и ввод результатов параллельных определений. Кроме того, предполагали, что в серии результатов контрольных процедур реализуется только один алгоритм контроля, т. е. строится только одна карта Шухарта для контроля погрешности.

Безусловно, данные, приведенные в табл. 2.12, усредненные. Они характеризуются значительной неопределенностью, которая зависит как от индивидуальных способностей конкретного человека и от числа точек на карте, так и от загруженности локальной вычислительной сети, в которой функционирует ЛИС. Тем не менее их можно взять за основу для расчетов эффективности ЛИС, используемой для целей внутрилабораторного контроля. Если раньше на формирование серии из 30 процедур и анализ графиков контрольной карты Шухарта погрешности сотрудники лаборатории тратил примерно 30–60 мин, то с использованием ЛИС – 20–30 мин. Экономия времени на одной карте Шухарта составляет 10–20 мин в зависимости от группы алгоритма: с одним результатом анализа в контрольной процедуре (с образцом для контроля), с двумя (с добавкой, с разбавлением, с контрольной методикой), с тремя (с разбавлением и добавкой).

За год экономия рабочего времени может составить:

$$\frac{100 \text{ методик} \cdot 4 \text{ карты} \cdot 10 \text{ мин}}{60 \text{ мин} \cdot 8} = 8,3 \approx 9 \text{ дней},$$

$$\frac{150 \text{ методик} \cdot 12 \text{ карт} \cdot 20 \text{ мин}}{60 \text{ мин} \cdot 8} = 75 \text{ дней}.$$

Таким образом, использование ЛИС приводит к увеличению производительности труда. Эффективность использования ЛИС возрастает при увеличении числа элементов внутрилабораторного контроля.

В заключение важно отметить следующее. Расчеты, приведенные в табл. 2.12, выполнены в предположении, что характеристика погрешности постоянна в поддиапазоне. Если погрешность (или любой другой показатель качества результатов анализа) в поддиапазоне переменна, расчеты резко усложняются – для каждой контрольной процедуры необходимо рассчитывать индивидуальный норматив контроля (корень квадратный из суммы квадратов погрешностей), причем значения характеристик погрешностей необходимо каждый раз пересчитывать. Использование ЛИС в этом случае позволяет достигнуть многократной экономии времени.

Глава 3

АЛГОРИТМЫ КОНТРОЛЯ*

3.1. Порядок представления алгоритмов контроля

Алгоритмы контроля представлены в табличном виде. Алгоритмы по внутрилабораторному контролю сгруппированы по показателям качества, формам контроля и единицам представления. Затем следуют алгоритмы оценки показателей качества результатов анализа, алгоритмы подтверждения соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик, а также алгоритмы проверки годности реактивов с просроченным сроком хранения.

I. Алгоритмы контроля по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004:

1. Оперативный контроль:

- повторяемости;
- внутрилабораторной прецизионности;
- погрешности с применением образца для контроля (в том числе с несимметричными границами погрешности);
- погрешности с применением метода добавок;
- погрешности с применением метода разбавления;
- погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления;
- погрешности с применением контрольной методики.

2. Контроль стабильности результатов анализа:

- 1) контроль повторяемости (карты Шухарта);
- 2) контроль внутрилабораторной прецизионности:
 - карты Шухарта;
 - ВСК по АП;
- 3) контроль погрешности:
 - а) карты Шухарта для контроля погрешности с применением:
 - образца для контроля (ОК; в том числе с несимметричными границами погрешности);

* В данной главе приведены алгоритмы контроля, представленные в справочнике «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0» ЛИС «Химик-аналитик», соответствующие требованиям РМГ 76–2004, ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002, РМГ 59–2003 ПНД Ф 12.10.1–2000 и др. Названия алгоритмов соответствуют названиям в справочнике.

- метода добавок;
 - метода разбавления;
 - метода добавок совместно с методом разбавления;
 - контрольной методики;
- б) карты кумулятивных сумм, карта Шухарта для контроля погрешности с применением контрольных проб;
- в) контрольные карты для контроля по нескольким показателям качества;
- г) карты Шухарта для контроля погрешности с несимметричными границами;
- д) ВСК по АП:
- с применением образца для контроля;
 - с применением метода добавок;
 - с применением метода разбавления;
 - с применением метода добавок совместно с методом разбавления;
 - с применением контрольной методики;
- е) ПППА:
- с применением образца для контроля;
 - с применением метода добавок и одной рабочей пробы;
 - с применением метода добавок и нескольких рабочих проб.
3. Оценка показателей качества результатов анализа на основе специально спланированного эксперимента:
- 1) с применением метода добавок;
 - 2) с помощью набора образцов для оценивания.
- II. Подтверждение соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик по Р 50.2.060-2008:
1. Проверка повторяемости.
 2. Проверка лабораторного смещения.
 3. Проверка повторяемости и лабораторного смещения.
- III. Проверка годности реактивов с просроченным сроком хранения
1. По РМГ 59–2003.
 2. По ПНД Ф 12.10.1–2000.

В зависимости от единиц представления алгоритмы контроля можно разделить на три группы.

1. Алгоритмы для обработки данных в одном поддиапазоне измерений в единицах определяемых содержаний (ед. опр. сод.). Такие алгоритмы

- рекомендуются для методик анализа с постоянными значениями показателей качества в абсолютных единицах измеряемых содержаний в поддиапазоне применимости методики.
2. Алгоритмы для обработки данных во всех поддиапазонах измерений применимости методики анализа в приведенных величинах (прив. вел.). В этих алгоритмах результат контрольной процедуры делят на среднеквадратическое отклонение (СКО) повторяемости (или внутрилабораторной прецизионности) или на характеристику погрешности результатов анализа (корень квадратный из суммы квадратов погрешностей результатов анализа рабочих проб, проб с добавкой, разбавленных и т. п.). Такие алгоритмы рекомендуются для методик анализа, показатели качества которых находятся в функциональной зависимости от содержания компонента в поддиапазоне.
 3. Алгоритмы для обработки данных в одном поддиапазоне измерений в относительных величинах (отн. вел.). В этих алгоритмах результат контрольной процедуры делят на аттестованное значение образца для контроля или на корень квадратный суммы квадратов результатов контрольных определений. Такие алгоритмы рекомендуются для методик анализа с постоянными значениями показателей качества в относительных единицах в поддиапазоне применимости методики.

3.2. Алгоритмы контроля по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004

3.2.1. Оперативный контроль

Таблица 3.1. Оперативный контроль процедуры анализа для контроля повторяемости

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализ для контроля повторяемости по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль повторяемости
Расчет результата контрольной процедуры	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения; контрольные определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$, ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяется по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости, соответствующее среднеарифметическому результату контрольного измерения)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с любым представлением показателя повторяемости – рабочие пробы или образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах диапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений (средние арифметические) должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

Таблица 3.2. Оперативный контроль процедуры анализа для контроля внутрилабораторной прецизионности

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля внутрилабораторной прецизионности
Вид контроля	Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат вторичного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ R_k \leq R_{\text{л}},$ <p>где $R_{\text{л}}$ – норматив контроля, предел внутрилабораторной прецизионности для $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик с любым представлением показателя внутрилабораторной прецизионности – стабильные или нестабильные рабочие пробы
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

Таблица 3.3. Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением образца для контроля по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль погрешности
Предварительная проверка процедуры	Если $\Delta_{\text{с}} > \Delta_{\text{л}}/3$, то процедуру исключают из рассмотрения. Здесь $\Delta_{\text{с}}$ – погрешность аттестованного значения образца для контроля; $\Delta_{\text{л}}$ – характеристика погрешности измерения результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля
Расчет результата контрольной процедуры	$K_{\text{к}} = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_{\text{к}} \leq K,$ <p>где K – норматив контроля:</p> $K = \Delta_{\text{л}}$
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с любым представлением характеристики погрешности – образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах диапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

Таблица 3.4. Оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль погрешности
Предварительная проверка процедуры	Если $(X_{\text{пр}} - X_{\text{р}}) \leq (\Delta_{X_{\text{пр}}} + \Delta_{X_{\text{р}}})$ или $C_{\text{д}} \leq (\Delta_{X_{\text{р}}} + \Delta_{X_{\text{рд}}})$, то процедуру исключают из рассмотрения. Здесь $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; $X_{\text{р}}$ – результат измерения разбавленной пробы; $C_{\text{д}}$ – добавка; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; $\Delta_{X_{\text{р}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{\text{рд}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой
Расчет результата контрольной процедуры	$K_{\text{к}} = X_{\text{рд}} + (\eta - 1)X_{\text{р}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}},$ <p>где $X_{\text{рд}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_{\text{к}} \leq K,$ <p>где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{рд}}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_{\text{р}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}$
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с любым представлением характеристики погрешности – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой со значениями концентраций в пределах диапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

Таблица 3.5. Оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением метода добавок по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль погрешности
Предварительная проверка процедуры	Если $C_{\text{д}} \leq (\Delta_{X_{\text{д}}} + \Delta_{X_{\text{пр}}})$, то процедуру исключают из рассмотрения. Здесь $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; $\Delta_{X_{\text{д}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы с добавкой
Расчет результата контрольной процедуры	$K_{\text{к}} = X_{\text{д}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; $C_{\text{д}}$ – добавка; $X_{\text{д}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_{\text{к}} \leq K,$ <p>где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{д}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}$

Таблица 3.5. (окончание)

Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с любым представлением характеристики погрешности – рабочие пробы и пробы с добавкой со значениями концентраций в пределах диапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

Таблица 3.6. Оперативный контроль процедуры анализа с применением метода разбавления

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением метода разбавления по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль погрешности
Предварительная проверка процедуры	Если $(X_{\text{пр}} - X_{\text{р}}/\eta) \leq (\Delta_{X_{\text{р}}} + \Delta_{X_{\text{пр}}})$, то процедуру исключают из рассмотрения. Здесь $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы; $X_{\text{р}}$ – результат контрольного измерения неразбавленной пробы; η – коэффициент разбавления; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{\text{р}}}$ – характеристика погрешности результата измерения неразбавленной пробы
Расчет результата контрольной процедуры	$K_{\kappa} = \eta X_{\text{р}} - X_{\text{пр}}$
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_{\kappa} \leq K$, где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_{\text{р}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}$
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с любым представлением характеристики погрешности – рабочие пробы и разбавленные пробы со значениями концентраций в пределах диапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

Таблица 3.7. Оперативный контроль процедуры анализа с применением контрольной методики анализа

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением контрольной методики анализа по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль погрешности
Предварительная проверка процедуры	Если $R_{\text{лк}} > \sigma_{R_{\text{л}}}$, то процедуру исключают из рассмотрения. Здесь $\sigma_{R_{\text{л}}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики; $\sigma_{R_{\text{лк}}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности контрольной методики
Расчет результата контрольной процедуры	$K_{\kappa} = X_{\text{пр}} - X_{\kappa}$, где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_{κ} – результат контрольного измерения той же пробы по контрольной методике

Таблица 3.7. (окончание)

Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_{np}}^2 + \Delta_{X_k}^2}.$ Здесь $\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата измерения по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе по контрольной методике
Средства контроля и требования к методике	Для контрольной и контролируемой методик анализа с любым представлением характеристики погрешности – рабочие пробы со значениями концентраций в пределах диапазона измерений. Показатель точности контрольной методики не должен содержать систематической составляющей погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показателя внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики

Таблица 3.8. Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК (с несимметричными границами погрешности)

Наименование алгоритма и назначение	Оперативный контроль процедуры анализа для контроля погрешности с применением образца для контроля для методик анализа с несимметричными границами погрешности по РМГ 76–2004
Вид контроля	Оперативный контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{np} - C,$ где X_{np} – результат контрольного измерения, C – аттестованное значение образца для контроля
Оценка результата контрольной процедуры	$K_n \leq K_k \leq K_v,$ где K_v, K_n – нормативы контроля – верхнее и нижнее значения характеристики погрешности результатов измерений в виде границ интервала для $P = 0,95$, соответствующие аттестованному значению образца для контроля: $K_v = \Delta_{л,v} = \Theta + \sigma_{\Delta_n}; K_n = \Delta_{л,n} = \Theta - \sigma_{\Delta_n},$ где Θ – математическое ожидание систематической погрешности лаборатории; σ_{Δ_n} – СКО погрешности результатов анализа
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с несимметричными границами характеристики погрешности – образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах диапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа

3.2.2. Контроль стабильности результатов анализа

3.2.2.1. Контроль повторяемости

Таблица 3.9. Карта Шухарта повторяемости (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и PMГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости
Расчет результата контрольной процедуры	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости
Оценка результата контрольной процедуры	$r_k \leq r_n,$ где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах определяемых концентраций): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$. Здесь $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n ; для $P = 0,95$ определяется по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$, σ_r – СКО повторяемости результатов анализа, соответствующее среднему арифметическому результату контрольного измерения
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам $r_{\text{ср}} = a_n \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \sigma_r,$ где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по PMГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянным абсолютным значением предела повторяемости в поддиапазоне – рабочие пробы или образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах определяемого поддиапазона концентраций. Для методик с непостоянным абсолютным значением предела повторяемости в поддиапазоне – стабильные рабочие пробы или образцы для контроля с одинаковой концентрацией
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений (средние арифметические) должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после обработки серии	1. Возможна оценка показателя повторяемости для методик анализа с постоянным абсолютным значением предела повторяемости в поддиапазоне. Назначение новых пределов для построения контрольной карты на следующий период контроля стабильности. 2. Для методик с непостоянным абсолютным значением предела повторяемости в поддиапазоне возможна оценка предела повторяемости только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателя повторяемости число контрольных процедур должно соответствовать PMГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж1). Процедуры, для которых $r_k > r_{\text{д}}$, исключают из расчета

Таблица 3.10. Карта Шухарта повторяемости (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля повторяемости по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости
Расчет результата контрольной процедуры	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/\sigma_r,$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения, выполненного в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа, соответствующее результату контрольного измерения пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных единицах определений): $r_n = Q(P, n)$, где $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянными и непостоянными пределами повторяемости в поддиапазонах – рабочие пробы или образцы для контроля с разными значениями концентраций в разных поддиапазонах концентраций.</p> <p>Использование пробы с одним значением концентрации или проб в одном поддиапазоне концентраций нецелесообразно</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться во всем диапазоне применимости методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведена оценка показателя повторяемости результатов анализа лаборатории

Таблица 3.11. Карта Шухарта повторяемости (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля повторяемости по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости
Расчет результата контрольной процедуры	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/X_{\text{пр}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения, выполненного в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах): $r_n = 0,01Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$, где $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяется по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (см. табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости результата анализа в процентах, соответствующее результату контрольного измерения</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости в процентах, соответствующее результатам анализа рабочих проб, усредненным по серии; коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа, предел повторяемости которых является постоянной величиной в относительных единицах в контролируемом поддиапазоне, – рабочие пробы или образцы для контроля с одной или разными концентрациями в одном контролируемом поддиапазоне концентраций
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений (средние арифметические) должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможна оценка показателя повторяемости (постоянного по относительной величине в поддиапазоне) результатов анализа. Назначение новых пределов для построения контрольной карты на следующий период контроля стабильности. 2. Для оценки показателя повторяемости число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж1). Процедуры, для которых $r_k > r_{\text{д}}$, исключают из расчета

Таблица 3.12. Карта Шухарта повторяемости по сигналу (в ед. изм. сигнала)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля повторяемости по сигналу (в единицах измерения сигнала)
Вид контроля	Контроль повторяемости по сигналу
Расчет результата контрольной процедуры	$r_{к.с} = X_{\text{макс.с}} - X_{\text{мин.с}},$ <p>где $X_{\text{макс.с}}$ – максимальное значение сигнала контрольного определения; $X_{\text{мин.с}}$ – минимальное значение сигнала контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$r_{к.с} \leq r_{н.с},$ <p>где $r_{н.с}$ – норматив контроля (предел повторяемости по сигналу): $r_{н.с} = Q(P, n) \cdot d_{r.с}$, где $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ находят по РМГ 76–2004 (табл. 3); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,77$; $d_{r.с}$ – СКО повторяемости по сигналу в единицах измерений сигнала, соответствующее среднему арифметическому по всем значениям сигнала в данном измерении пробы</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($r_{ср.с}$), предела предупреждения ($r_{пр.с}$) и предела действия ($r_{д.с}$) проводят по формулам</p> $r_{ср.с} = a_n d_{r.с}, \quad r_{пр.с} = A_{1n} d_{r.с}, \quad r_{д.с} = A_{2n} d_{r.с},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянным абсолютным значением предела повторяемости по сигналу в поддиапазоне – рабочие пробы или образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах исследуемого поддиапазона повторяемости по сигналу.</p> <p>Для методик с непостоянным абсолютным значением предела повторяемости по сигналу в поддиапазоне – стабильные рабочие пробы или образцы для контроля с одним значением концентрации</p>
Требования к эксперименту	Измеренные значения сигналов контрольных определений должны находиться в одном поддиапазоне измерений сигнала
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

3.2.2.2. Контроль внутрилабораторной прецизионности**Таблица 3.13.** Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} ,$ <p>где $X_{пр}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{пр2}$ – результат вторичного контрольного измерения в пробе; измерения проведены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий</p> $X_{ср} = (X_{пр} + X_{пр2})/2$
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($R_{ср}$), предела предупреждения ($R_{пр}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{ср} = 1,128\sigma_{Rл}, \quad R_{пр} = 2,834\sigma_{Rл}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rл},$ <p>где $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результата анализа лаборатории, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянными абсолютными значениями показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы или образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах одного поддиапазона измерений.</p> <p>Для методик, значения показателя внутрилабораторной прецизионности которых зависят от определяемой концентрации, – стабильные рабочие пробы или образцы для контроля с одним значением концентрации</p>
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик анализа с постоянными абсолютными значениями показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах, расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности 2. Для методик, показатель внутрилабораторной прецизионности которых зависит от определяемой концентрации, возможен расчет показателя внутрилабораторной прецизионности только для одного значения концентрации 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Процедуры, для которых $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.14. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием одной пробы (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием одной пробы по ГОСТ Р ИСО 5475–2002 и РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}2} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – текущий результат контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр}2}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности результата анализа, соответствующий $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр}2})/2$</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($R_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($R_{\text{пр}}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{\text{ср}} = 1,128\sigma_{\text{РЛ}}, \quad R_{\text{пр}} = 2,834\sigma_{\text{РЛ}}, \quad R_d = 3,686\sigma_{\text{РЛ}},$ <p>где $\sigma_{\text{РЛ}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянными и непостоянными значениями показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах измерений – одна стабильная рабочая проба
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик анализа с постоянным абсолютным значением показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянного в абсолютных единицах. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности. 2. Для методик, показатель внутрилабораторной прецизионности которых зависит от определяемой концентрации, возможен расчет показателя внутрилабораторной прецизионности только для одного значения концентрации. 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Процедуры, для которых $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.15. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с применением текущих расхождений ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием одного образца для контроля по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{np} - X_{np2} ,$ <p>где X_{np} – текущий результат контрольного измерения в пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий аттестованному значению образца для контроля</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rd}, \quad R_{np} = 2,834\sigma_{Rd}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rd},$ <p>где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – образцы для контроля с одним значением концентрации
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик анализа с постоянным абсолютным значением внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянного в абсолютных единицах. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности. 2. Для методик с непостоянным абсолютным значением внутрилабораторной прецизионности в поддиапазоне возможен расчет показателей внутрилабораторной прецизионности только для одного значения концентрации. 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Процедуры, для которых $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.16. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rл},$ <p>где X_{np} – результат первичного контрольного измерения в пробе; X_{np2} – результат вторичного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии определяются РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы с разными значениями концентраций во всем диапазоне применимости методики. Использование пробы с одним значением концентрации или проб в одном поддиапазоне измерений нецелесообразно
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.17. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности с использованием одной пробы (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием одной пробы по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rл},$ <p>где X_{np} – результат текущего контрольного измерения в пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>

Таблица 3.17. (окончание)

Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии определяются РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – стабильная рабочая проба
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.18. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности с использованием ОК (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием образца для контроля (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rл},$ где X_{np} – текущий результат контрольного измерения в пробе, X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее аттестованному значению образца для контроля
Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq R_d,$ где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий аттестованному значению образца для контроля
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием РМГ 76–2004 (табл. 5): $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rл}, \quad R_{np} = 2,834\sigma_{Rл}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rл}$
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – образцы для контроля с одним значением концентрации
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.19. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} /X_{ср},$ <p>где $X_{пр}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{пр2}$ – результат вторичного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{ср} = (X_{пр} + X_{пр2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ R_k \leq R_d/X_{ср},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{ср}$, в единицах измеряемых содержаний</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $R_{ср} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d,отн}$, линия предупреждения $R_{пр} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d,отн}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d,отн}$, где $\sigma_{R_d,отн}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории (в процентах); коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы с разными значениями концентраций в пределах одного поддиапазона определяемых концентраций
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянного в относительных величинах. 2. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности. 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Процедуры, для которых $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.20. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием одной пробы (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием одной пробы по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /X_{\text{ср}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности: $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq R_d/X_{\text{ср}},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{\text{ср}}$, в абсолютных единицах измерения</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$, где $\sigma_{R_d, \text{отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории (в процентах относительных); коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянным относительным значением показателя внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах измерений – стабильные рабочие пробы с одной концентрацией
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянного в относительных величинах. 2. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности. 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Процедуры, для которых $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.21. Карта Шухарта внутрилабораторной прецизионности с использованием ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта текущих расхождений для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием одного образца для контроля по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$R_k \leq R_d/C,$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности для аттестованного значения образца для контроля в абсолютных единицах измерения</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$, где $\sigma_{R_d, \text{отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля (в процентах относительных); коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянным относительным значением внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – образцы для контроля с одним значением концентрации
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянного в относительных величинах. 2. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности. 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Процедуры, для которых $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.22. Карта Шухарта воспроизводимости по сигналу (в ед. изм. сигнала)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля воспроизводимости по сигналу (в единицах измерения сигнала)
Вид контроля	Контроль воспроизводимости по сигналу
Расчет результата контрольной процедуры	$r_{к.в} = X_{\max, c1} - X_{\min, c2},$ <p>где $X_{\max, c1}$ – максимальное значение сигнала контрольного определения в одном измерении; $X_{\min, c2}$ – минимальное значение сигнала контрольного определения в другом измерении; контрольные измерения выполняют в условиях воспроизводимости</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$r_{к.в} \leq r_{н.в},$ <p>где $r_{н.в}$ – норматив контроля (предел воспроизводимости по сигналу); $r_{н.в} = 2,77d_{в,с}$; $d_{в,с}$ – СКО воспроизводимости по сигналу, соответствующее $X_{ср.в} = (X_{c1} + X_{c2})/2$ (X_{c1} – среднее арифметическое значение сигнала в одном измерении, X_{c2} – среднее арифметическое значение сигнала в другом измерении)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($r_{ср.с}$), предела предупреждения ($r_{пр.с}$) и предела действия ($r_{д.с}$) проводят по формулам</p> $r_{ср.с} = 1,128d_{в,с}, \quad r_{пр.с} = 2,834d_{в,с}, \quad r_{д.с} = 3,686d_{в,с},$ <p>где коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянным абсолютным значением предела воспроизводимости по сигналу в поддиапазоне измерений сигнала – рабочие пробы или образцы для контроля с одинаковыми или разными значениями концентраций в пределах соответствующего им поддиапазона воспроизводимости по сигналу.</p> <p>Для методик с непостоянным абсолютным значением предела воспроизводимости по сигналу в поддиапазоне измерений сигнала – стабильные рабочие пробы или образцы для контроля с одним значением концентрации</p>
Требования к эксперименту	Измеренные значения сигналов контрольных определений должны находиться в одном поддиапазоне измерений сигнала
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.23. ВСК по АП внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием разных проб по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат вторичного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка контрольной процедуры	Процедуру признают удовлетворительной, если $R_k \leq R_d$, где R_d – норматив контроля, показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$. Если $R_k > R_d$, то процедура считается дефектной
Оценка серии контрольных процедур (партии рабочих проб)	Серия контрольных процедур относится к объему партии (N) рабочих проб. В зависимости от значения N , выбранного типа контроля и приемлемого уровня качества определяют число контрольных процедур в серии (выборке). В выборке подсчитывают число дефектных результатов контрольных процедур (h_k) и сравнивают с приемочным числом (h) и с браковочным числом (h') для выборки на основе РМГ 76–2004 (см. табл. 16, 17). Если $h_k \leq h$, то внутрилабораторная прецизионность результатов анализа считается удовлетворительной. Если $h_k \geq h'$, то внутрилабораторная прецизионность результатов анализа признается неудовлетворительной
Средства контроля и требования к методике	<ol style="list-style-type: none"> Если не предполагается расчет показателя внутрилабораторной прецизионности, то методика иметь любую форму представления внутрилабораторной прецизионности, а средства контроля (рабочие пробы) могут относиться ко всей области применимости методики анализа. Если предполагается расчет показателя внутрилабораторной прецизионности на новый период: <ul style="list-style-type: none"> для методик с постоянным абсолютным значением внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы или образцы для контроля с одной или разными концентрациями в пределах поддиапазона; для методик, показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах которых зависит от определяемой концентрации, – стабильные рабочие пробы или образцы для контроля с одной концентрацией
Требования к эксперименту	<ol style="list-style-type: none"> Если не предполагается расчет показателя внутрилабораторной прецизионности на новый период, то результаты контрольных измерений могут находиться во всем диапазоне применимости методики анализа. Если предполагается расчет показателя внутрилабораторной прецизионности, то результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне измерений

Таблица 3.23. (окончание)

Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателя внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, постоянного в абсолютных единицах в поддиапазоне. 2. Назначение нового показателя внутрилабораторной прецизионности. 3. Для оценки внутрилабораторной прецизионности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2). Дефектные процедуры исключают из расчета
--------------------------------	---

3.2.2.3. Контроль погрешности**Таблица 3.24.** Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с использованием образца для контроля по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \Delta_d$ (Δ_d – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (см. табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик с постоянным абсолютным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне – образцы для контроля с одним или разными значениями концентраций в пределах одного поддиапазона концентраций.</p> <p>Для методик, погрешности которых зависят от определяемой концентрации, – образцы для контроля с одной концентрацией</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах концентраций методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованным значением образца для контроля

Таблица 3.24. (окончание)

Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянным абсолютным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 2. Для методик, характеристики погрешности и правильности которых в абсолютных единицах зависят от результатов измерения, возможна оценка характеристик погрешности и правильности только для одного значения концентрации. 3. Для оценки характеристик погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, см. табл. Ж3). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета
--------------------------------	--

Таблица 3.25. Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с использованием образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_{пр} - C)/\Delta_d,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля; Δ_d – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq 1$
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{ср} = 0$ линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями погрешности результатов анализа в диапазоне концентраций – образцы для контроля с разными аттестованными значениями во всем диапазоне измерений методики анализа. Использование образцов для контроля с одним значением концентрации нецелесообразно
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.26. Карта Шухарта погрешности с использованием ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с использованием образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_{пр} - C)/C,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_n$ (δ_n – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных, соответствующая аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_n$, линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_n$, где коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянным относительным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне измерений – образцы для контроля с одним или разными аттестованными значениями в пределах одного поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах концентраций методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованным значением образца для контроля
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в относительных единицах в поддиапазоне измерений. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки правильности и погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.27. Карта Шухарта погрешности с применением метода добавок (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода добавок по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_d - X_{пр} - C_d,$ <p>где X_d – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой; $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}$ (Δ_{X_d} – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы с добавкой; $\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{ср} = 0$; линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0K$; линии действия $K_d = \pm 1,5K$; K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}, \text{ где } \Delta_{X_d}, \Delta_{X_{пр}} - \text{характеристики погрешности, соответствующие результатам измерений, усредненных по серии; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты РМГ 76–2004 (табл. 6)}$
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянным абсолютным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне измерений – рабочие пробы и рабочие пробы с добавкой в пределах одного поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений (рабочей пробы, пробы с добавкой) должны быть в пределах одного поддиапазона методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне измерений. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки правильности и погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.28. Карта Шухарта погрешности с применением метода добавок (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода добавок по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_d - X_{пр} - C_d) / \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка; X_d – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой; $\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_d} – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq 1$
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{ср} = 0$, линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в диапазоне измерений – рабочие пробы и рабочие пробы с добавкой, относящиеся ко всему диапазону действия методики анализа. Использование рабочих проб и проб с добавкой в одном поддиапазоне концентраций нецелесообразно
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.29. Карта Шухарта погрешности с применением метода добавок (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода добавок по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_d - X_{пр} - C_d) / \sqrt{X_d^2 + X_{пр}^2},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка; X_d – результат контрольного измерения пробы с добавкой</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_d$ (δ_d – характеристика погрешности результата анализа в процентах относительных)</p>

Таблица 3.29. (окончание)

Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \delta_d$, линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$, где δ_d – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянным относительным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне измерений – рабочие пробы и рабочие пробы с добавкой в пределах одного поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону концентраций методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в относительных единицах в поддиапазоне измерений. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.30. Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода разбавления по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = \eta X_p - X_{np},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{np}}^2}$ ($\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результатов измерения разбавленной пробы)</p>
Число границ на контрольной карте	5

Таблица 3.30. (окончание)

Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$; линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5K$; K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}, \text{ где } \Delta_{X_p}, \Delta_{X_{\text{пр}}} - \text{характеристики погрешности, соответствующие результатам измерений, усредненных по серии; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)}$
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности в поддиапазоне – рабочие пробы и разбавленные пробы, относящиеся к одному поддиапазону измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений (рабочие пробы, разбавленные пробы) должны относиться к одному поддиапазону методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне измерений. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Процедуры, для которых $K_{\text{к}} > K_{\text{д}}$, исключают из расчета

Таблица 3.31. Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода разбавления по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_{\text{к}} = (\eta X_p - X_{\text{пр}}) / \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_{\text{к}} \leq 1$
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)

Таблица 3.31. (окончание)

Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями погрешности результатов анализа в поддиапазонах – рабочие пробы и разбавленные пробы, относящиеся ко всему диапазону применимости методики анализа. Использование рабочих проб и разбавленных проб в одном поддиапазоне концентраций нецелесообразно
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений (рабочие пробы, разбавленные пробы) могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.32. Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода разбавления по РМГ 76-2004.(в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (\eta X_p - X_{np}) / \sqrt{\eta^2 X_p^2 + X_{np}^2},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_d$ (δ_d – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$, линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$, коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянным относительным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы и разбавленные пробы, относящиеся к одному поддиапазону измерения
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по относительному значению в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.33. Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок пробы по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; C_d – добавка; X_p – результат измерения разбавленной пробы; $X_{рд}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$ <p>$\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{рд}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{ср} = 0$; линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0K$; линии действия $K_d = \pm 1,5K$; K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}$ <p>(где $\Delta_{X_{рд}}$, Δ_{X_p}, $\Delta_{X_{пр}}$ – характеристики погрешности, соответствующие результатам измерений, усредненных по серии; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004) (табл. 6)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянным абсолютным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону измерения
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений (рабочей пробы, разбавленной пробы, разбавленной пробы с добавкой) должны относиться к одному поддиапазону методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых показателей погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.34. Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок пробы по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = \frac{X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d}{\sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; C_d – добавка; X_p – результат измерения разбавленной пробы; $X_{рд}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления; $\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{рд}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq 1$
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{ср} = 0$; линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0$; линии действия $K_d = \pm 1,5$; коэффициенты 1,0 и 1,5 по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в поддиапазонах – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся ко всему диапазону применимости методики анализа. Использование рабочих проб, разбавленных проб и проб с добавкой в одном поддиапазоне концентраций нецелесообразно
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений (рабочей пробы, разбавленной пробы, разбавленной пробы с добавкой) могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.35. Карта Шухарта погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок пробы по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = \frac{X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d}{\sqrt{X_{рд}^2 + (\eta - 1)^2 X_p^2 + X_{пр}^2}},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; C_d – добавка; X_p – результат измерения разбавленной пробы; $X_{рд}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_d$ (δ_d – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{ср} = 0$; линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянной относительной погрешностью результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону измерений
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений (рабочей пробы, разбавленной пробы, разбавленной пробы с добавкой) должны принадлежать одному поддиапазону методики анализа
Операции после построения карты Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по относительному значению в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.36. Карта Шухарта погрешности с применением контрольной методики (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением контрольной методики по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - X_k,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного измерения в той же пробе по контрольной методике</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{пр}}}^2 + \Delta_{X_k}^2}$ ($\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата анализа по контрольной методике)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{пр}}}^2 + \Delta_{X_k}^2}$ <p>($\Delta_{X_{\text{пр}}}$, Δ_{X_k} – характеристики погрешности, соответствующие результатам измерений, усредненных по серии; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6))</p>
Средства контроля и требования к методикам	<p>Для методик с постоянной абсолютной погрешностью результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы, относящиеся к одному поддиапазону определяемых концентраций по контролируемой методике анализа.</p> <p>Показатель точности контрольной методики не должен содержать систематическую составляющую погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показатель внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону измерений контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону применимости контрольной методики
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.37. Карта Шухарта погрешности с применением контрольной методики (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением контрольной методики по РМГ 76-2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_{\text{пр}} - X_k) / \sqrt{\Delta_{X_{\text{пр}}}^2 + \Delta_{X_k}^2},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения по контролируемой методике в пробе; X_k – результат контрольного измерения в той же пробе по контрольной методике; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе по контрольной методике</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq 1$
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0$; линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методикам	<p>Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в поддиапазонах – рабочие пробы, относящиеся ко всему диапазону применимости методики анализа.</p> <p>В состав показателя точности контрольной методики не должна входить систематическая составляющая погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показатель внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах контролируемой методики анализа и должны соответствовать диапазону применимости контрольной методики
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.38. Карта Шухарта погрешности с применением контрольной методики (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта для контроля погрешности с применением контрольной методики по РМГ 76–2004. (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_{\text{пр}} - X_k) / \sqrt{X_{\text{пр}}^2 + (X_k \delta_k / \delta_d)^2},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного измерения той же пробы по контрольной методике; δ_k – характеристика погрешности результата анализа по контрольной методике в процентах относительных; δ_d – характеристика погрешности результата анализа той же пробы по контролируемой методике в процентах относительных</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_d$</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; коэффициенты 1,0 и 1,5 по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Средства контроля и требования к методикам	Для методик анализа с постоянным относительным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы, относящиеся к одному поддиапазону измерений по контролируемой методике анализа. В состав показателя точности контрольной методики не должна входить систематическая составляющая погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показатель внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону применимости контрольной методики
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по относительному значению в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета

3.2.2.4. Карты кумулятивных сумм. Карты Шухарта для контроля погрешности с применением контрольных проб

Таблица 3.39. Карта кумулятивных сумм и карта Шухарта для контроля погрешности с использованием ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта и контрольная карта кумулятивных сумм для контроля погрешности с использованием образца для контроля по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - C$, где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в пробе; C – аттестованное значение образца для контроля
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq K$, где K – норматив контроля: $K = \Delta_n$ (Δ_n – абсолютное значение характеристики погрешности результата анализа, соответствующее аттестованному значению образца для контроля)
Число границ на карте Шухарта	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$; линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Число границ на карте кумулятивных сумм	3
Расчет границ на карте кумулятивных сумм	$K_{\text{ср}} = 0$; верхняя и нижняя контрольные границы равны $\Gamma = \pm 2,4\Delta_n$
Расчет кумулятивных сумм	На карте кумулятивных сумм строят один или два графика кумулятивных сумм: $KU+$ и/или $KU-$ (РМГ 76–2004; см. п. 6.4). Откладывают значения, равные сумме последовательных результатов контрольных процедур K_k , начиная с контрольной процедуры, результат которой $K_k < -\Delta_n/4$ (если рассчитывают сумму $KU-$) и/или результат $K_k > \Delta_n/4$ (если рассчитывают сумму $KU+$). График кумулятивной суммы прерывается, если: 1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равна нулю; 2) $KU+ > \Gamma$ или $KU- < -\Gamma$
Средства контроля и требования к методике	Для методик с любым представлением характеристики погрешности результатов анализа – образцы для контроля с одним значением концентрации
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны относиться к одному поддиапазону методики анализа

Таблица 3.39. (окончание)

Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянным абсолютным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 3. Для методик с непостоянным абсолютным значением характеристики погрешности в поддиапазоне возможен расчет характеристик только для одного значения концентрации. 4. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Процедуры, для которых $K_k > K_d$, исключают из расчета
--------------------------------	---

Таблица 3.40. Контрольная карта погрешности с применением контрольных проб (в ед. изм. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Контрольная карта для контроля погрешности на основе применения контрольных проб по РМГ 76–2004 (в единицах измеряемых содержаний)
Вид контроля	Оценка показателей точности, правильности и внутрилабораторной прецизионности и контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры на основе контрольной пробы	<p>После расчета всей серии</p> $K_k = X_k - X_{\text{кп(пр)}},$ <p>где X_k – результат контрольного измерения контрольной пробы; $X_{\text{кп(пр)}}$ – средний результат контрольных измерений контрольной пробы в серии</p>
Оценка результата контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка внутрилабораторной прецизионности на основе контрольной пробы	<p>Оценка СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в единицах определяемых содержаний</p> $\sigma_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum (X_k - X_{\text{кп(пр)})}^2}{L - 1}},$ <p>где L – число контрольных процедур в серии</p>
Число границ на контрольной карте погрешности	5
Расчет границ на контрольной карте контрольной пробы	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 2\sigma_{Rл}$ и линии действия $K_d = \pm 3\sigma_{Rл}$, где $\sigma_{Rл}$ – оцененное СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа контрольной пробы $X_{\text{кп(пр)}}$ в единицах измеряемых содержаний</p>

Таблица 3.40. (окончание)

Контрольная процедура для оценки правильности на основе образца для контроля	<p>Расчет СКО результатов единичных измерений образца для контроля при оценке правильности</p> $S_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1},$ <p>где S_1^2 – СКО результатов единичных измерений; X_i – результаты единичных измерений образца для контроля; \bar{X} – средний арифметический результат измерения образца для контроля; n – число единичных измерений</p>
Оценка правильности и точности	<ol style="list-style-type: none"> 1. Проводят проверку грубых промахов между параллельными определениями по критерию Кохрена и процедуры с максимальным СКО результатов единичных измерений образца для контроля исключают из серии. 2. Оценивают показатель правильности на основе результатов измерений образца для контроля. 3. Оценивают показатель точности на основе показателя правильности и внутрилабораторной прецизионности
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянным и непостоянным абсолютными значениями показателей внутрилабораторной прецизионности и точности в поддиапазоне и не установленных в методике анализа характеристик погрешности – один образец для контроля и одна контрольная проба, близкие по составу и адекватные анализируемым пробам, в пределах исследуемого поддиапазона концентраций</p>
Требования к эксперименту	<p>Результаты контрольных измерений образца для контроля и контрольной пробы должны находиться в одном поддиапазоне измерений методики анализа.</p> <p>Число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3)</p>
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик анализа с постоянными абсолютными значениями показателей точности в поддиапазоне проводят оценку показателей: внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик с непостоянными абсолютными значениями показателей точности в поддиапазоне возможна оценка показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности только для одного значения концентрации

Таблица 3.41. Карта Шухарта средних значений и карта кумулятивных сумм для контроля правильности по ГОСТ 5725-6-2002 ($K_{cp} = C_{атт}$) (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карта Шухарта и контрольная карта кумулятивных сумм для средних значений с использованием аттестованного образца для контроля правильности по ГОСТ 5725-6-2002 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль правильности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{пр} - C$, где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в пробе; C – аттестованное значение образца для контроля
Оценка результата контрольной процедуры	Не предусмотрена
Число границ на карте Шухарта	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{пр} = C \pm 2\sigma_r/\sqrt{n}$, линии действия $K_d = C \pm 3\sigma_r/\sqrt{n}$, где σ_r – СКО повторяемости результатов анализа; n – число параллельных определений результата анализа
Число границ на карте кумулятивных сумм	3
Расчет границ на карте кумулятивных сумм	$K_{cp} = 0$; верхняя и нижняя контрольные границы равны $\Gamma = \pm 4,79\sigma_r/\sqrt{n}$
Расчет кумулятивных сумм	На карте кумулятивных сумм строят один или два графика кумулятивных сумм: $KU+$ и/или $KU-$. Откладывают значения, равные сумме последовательных результатов контрольных процедур K_k , начиная с контрольной процедуры, для которой результат $K_k < -0,5\sigma_r/V(n)$ (если считают сумму $KU-$) и/или результат $K_k > +0,5\sigma_r/V(n)$ (если считают сумму $KU+$). График кумулятивной суммы прерывается, если: 1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равной нулю; 2) $KU+ > \Gamma$ или $KU- < -\Gamma$
Средства контроля и требования к методике	Для методик с любым представлением характеристики погрешности результатов анализа – образцы для контроля с одним значением концентрации
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны относиться к одному поддиапазону методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

3.2.2.5. Контрольные карты для контроля по нескольким показателям качества

Таблица 3.42. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с одним ОК (в ед. опр. сод. – для % отн.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта в единицах определяемых содержаний для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием одного образца для контроля и для расчета показателей качества результатов анализа в процентах относительных
Вид контроля	Контроль погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения, выполненный в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$; $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам:</p> $r_{\text{ср}} = a_n \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2002 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \Delta_{\text{д}}$ ($\Delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результата анализа в абсолютных единицах измерения, соответствующая аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5

Таблица 3.42. (продолжение)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$; линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0K$; линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2002 (табл. 6)
Число границ на карте кумулятивных сумм	3
Расчет границ на карте кумулятивных сумм	$K_{cp} = 0$; верхняя и нижняя контрольные границы равны $\Gamma = \pm 2,4\Delta_d$
Расчет кумулятивных сумм	На карте кумулятивных сумм строят один или два графика кумулятивных сумм: $KU+$ и/или $KU-$ (РМГ 76–2004, см. п. 6.4). Откладывают значения, равные сумме последовательных результатов контрольных процедур K_k начиная с контрольной процедуры, результат которой $K_k < -\Delta_d/4$ (если рассчитывают сумму $KU-$) и/или результат $K_k > \Delta_d/4$ (если рассчитывают сумму $KU+$). График кумулятивной суммы прерывается, если: 1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равной нулю; 2) $KU+ > \Gamma$ или $KU- < -\Gamma$
Расчет результата контрольной процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности	$R_k = (X_{np} - X_{np2})$, где X_{np} – результат текущего контрольного измерения; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности
Оценка контрольной процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности	$ R_k \leq R$, где R – норматив контроля: $R = 2,77\sigma_{Rл}$ ($\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результата анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее аттестованному значению образца для контроля)
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на карте Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rл}$, линия предупреждения $R_{np} = 2,834\sigma_{Rл}$, линия действия $R_d = 3,686\sigma_{Rл}$, где $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в единицах измеряемых содержаний, соответствующее аттестованному значению образца для контроля; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне – образцы для контроля с одним аттестованным значением
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа

Таблица 3.42. (окончание)

Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных по относительному значению в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 4. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. 3). 5. При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета
--	---

Таблица 3.43. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с одним ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием одного образца для контроля (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности.
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\max} - X_{\min},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в абсолютных единицах измерения): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$; $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам:</p> $r_{cp} = a_n \sigma_r, \quad r_{np} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_d = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>

Таблица 3.43. (продолжение)

Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности K_k	$K_k = X_{пр} - C,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \Delta_d$ (Δ_d – характеристика погрешности результата анализа в абсолютных единицах измерения, соответствующая аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{ср} = 0$; линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0K$; линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Число границ на карте кумулятивных сумм	3
Расчет границ на карте кумулятивных сумм	$K_{ср} = 0$; верхняя и нижняя контрольные границы равны $\Gamma = \pm 2,4\Delta_d$
Расчет кумулятивных сумм	<p>На карте кумулятивных сумм строят один или два графика кумулятивных сумм: $KU+$ и/или $KU-$ (РМГ 76–2004; см. п. 6.4). Откладывают значения, равные сумме последовательных результатов контрольных процедур K_k начиная с контрольной процедуры, результат которой $K_k < -\Delta_d/4$ (если рассчитывают сумму $KU-$) и/или результат $K_k > \Delta_d/4$ (если рассчитывают сумму $KU+$). График кумулятивной суммы прерывается, если:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) кумулятивная сумма изменила знак (переход через среднюю линию) или стала равной нулю; 2) $KU+ > \Gamma$ или $KU- < -\Gamma$
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} ,$ <p>где $X_{пр}$ – текущий результат контрольного измерения в пробе; $X_{пр2}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий аттестованному значению образца для контроля</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3

Таблица 3.43. (окончание)

Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rл}, \quad R_{np} = 2,834\sigma_{Rл}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rл},$ <p>где $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результата анализа лаборатории в абсолютных единицах измерения, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями показателей качества результатов анализа – образцы для контроля с одной концентрацией
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, имеющих зависимость показателей качества в абсолютных единицах от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$ исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.44. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности и погрешности с одним ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием одного образца для контроля (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/C,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости; C – аттестованное значение образца для контроля</p>

Таблица 3.44. (продолжение)

Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$; $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля, в процентах относительных</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам:</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}};$ <p>коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (X_{\text{пр}} - C)/C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности, соответствующая аттестованному значению образца для контроля, в процентах относительных)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$; линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$, коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_{\text{д}}/C,$ <p>где $R_{\text{д}}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности для аттестованного значения образца для контроля</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3

Таблица 3.44. (окончание)

Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{д,отн}}$, линия предупреждения $R_{пр} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{д,отн}}$ и линия действия $R_{д} = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{д,отн}}$, где $\sigma_{R_{д,отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории от аттестованного значения образца для контроля в процентах относительных; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – образцы для контроля с одним значением концентрации
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных значениях. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 3. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 4. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета, при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.45. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с одним ОК (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием одного образца для контроля(в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности.
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения, выполненного в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа в абсолютных единицах, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля: $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяется по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3

Таблица 3.45. (окончание)

Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n, \quad r_{np} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (X_{np} - C)/\Delta_d,$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля, Δ_d – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$; линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0$; линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rn},$ <p>где X_{np} – результат текущего контрольного измерения в пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; σ_{Rn} – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями показателей качества результатов анализа – образца для контроля с одним аттестованным значением
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.46. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода добавок (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода добавок (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения рабочей пробы; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{cp}} = a_n \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{\text{д}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; $C_{\text{д}}$ – добавка, $X_{\text{д}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{д}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}$ ($\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы; $\Delta_{X_{\text{д}}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы с добавкой)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{cp}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{д}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2} \quad (\Delta_{X_{\text{д}}}, \Delta_{X_{\text{пр}}} - \text{характеристики погрешности, соответствующие усредненным результатам контрольных измерений по серии; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)})$

Таблица 3.46. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} ,$ <p>где X_{np} – текущий результат контрольного измерения рабочей пробы; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля, показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rd}, \quad R_{np} = 2,834\sigma_{Rd}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rd},$ <p>где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее усредненным результатам контрольных измерений рабочей пробы по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянными и непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба и пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону концентраций
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений (рабочей пробы, пробы с добавкой) должны относиться к одному поддиапазону концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.47. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода добавок (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода добавок (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности.
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}) / \sigma_r,$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения для рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных величинах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{cp}} = a_n, \quad r_{\text{np}} = A_{1n}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (X_{\text{д}} - X_{\text{np}} - C_{\text{д}}) / \sqrt{\Delta_{X_{\text{д}}}^2 + \Delta_{X_{\text{np}}}^2},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения рабочей пробы; $C_{\text{д}}$ – добавка, $X_{\text{д}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой; $\Delta_{X_{\text{np}}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы, $\Delta_{X_{\text{д}}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{\text{cp}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{np}} = \pm 1,0$; линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}2} /\sigma_{R\text{л}}$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в рабочей пробе; $X_{\text{пр}2}$ – результат предыдущего контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{R\text{л}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах измерения, соответствующее $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр}2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834$ и линия предела действия $R_{\text{д}} = 3,686$, линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными пределами внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая проба и пробы с добавкой
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.48. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода добавок (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода добавок (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/X_{\text{пр}}$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения рабочей пробы; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы</p>

Таблица 3.48. (продолжение)

Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных единицах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости результата анализов в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{пр}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{пр} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_d = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_d - X_{пр} - C_d}{\sqrt{X_d^2 + X_{пр}^2}},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка; X_d – результат контрольного измерения пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_d$ (δ_d – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{cp} = 0$; линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} /X_{cp},$ <p>где $X_{пр}$ – результат текущего контрольного измерения рабочей пробы; $X_{пр2}$ – результат предыдущего контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{cp} = (X_{пр} + X_{пр2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{cp},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий X_{cp}</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3

Таблица 3.48. (окончание)

Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{л,отн}}$; линия предупреждения $R_{пр} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{л,отн}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{л,отн}}$, где $\sigma_{R_{л,отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными величинами показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая проба и пробы с добавкой
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.49. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода разбавления (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода разбавления (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\max} - X_{\min},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$, ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяется по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3

Таблица 3.49. (продолжение)

Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n \sigma_r, \quad r_{np} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_d = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \eta X_p - X_{np},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{np}}^2}$ ($\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} ,$ <p>где X_{np} – текущий результат контрольного измерения рабочей пробы; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности для $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5): $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rd}$, $R_{np} = 2,834\sigma_{Rd}$, $R_d = 3,686\sigma_{Rd}$, где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее усредненным результатам контрольных измерений рабочей пробы по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик с постоянными и непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба и разбавленные пробы, относящиеся к одному поддиапазону концентраций</p>

Таблица 3.49. (окончание)

Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны относиться к одному поддиапазону концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.50. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с применением метода разбавления (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с применением метода разбавления (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных величинах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{пр}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n, \quad r_{пр} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>

Таблица 3.50. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{\eta X_p - X_{np}}{\sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{np}}^2}},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления; $\Delta_{X_{np}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – погрешность результата измерения разбавленной пробы</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rл},$ <p>где X_{np} – результат текущего контрольного измерения в рабочей пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии рассчитывают на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными пределами внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая проба и разбавленные пробы
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.51. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода разбавления (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода разбавления (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/X_{\text{пр}},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных единицах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{\text{г.отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{\text{г.отн}}$ – СКО повторяемости результата анализа в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{\text{г.отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{\text{г.отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{\text{г.отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (\eta X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}}) / \sqrt{\eta^2 X_{\text{пр}}^2 + X_{\text{пр}}^2},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; $X_{\text{р}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.51. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /X_{\text{ср}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{\text{ср}},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий $X_{\text{ср}}$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$ и линия действия $R_{\text{д}} = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$, где $\sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории (в процентах относительных), соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая проба и разбавленные пробы
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_{\text{д}}$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_{\text{д}}$, $R_k > R_{\text{д}}$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_{\text{д}}$, $K_k > K_{\text{д}}$, исключают из расчета

Таблица 3.52. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{cp}} = a_n \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 по с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{\text{рд}} + (\eta - 1)X_{\text{р}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; $C_{\text{д}}$ – добавка; $X_{\text{р}}$ – результат измерения разбавленной пробы; $X_{\text{рд}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{рд}}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_{\text{р}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2},$ <p>$\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; $\Delta_{X_{\text{р}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{\text{рд}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5

Таблица 3.52. (окончание)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} $, где X_{np} – текущий результат контрольного измерения рабочей пробы; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d$, где R_d – норматив контроля, показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5): $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rd}$, $R_{np} = 2,834\sigma_{Rd}$ и $R_d = 3,686\sigma_{Rd}$, где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянными и непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону концентраций
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны относиться к одному поддиапазону концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.53. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}) / \sigma_r$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения для рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных единицах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам: $r_{\text{ср}} = a_n$, $r_{\text{пр}} = A_{1n}$, $r_{\text{д}} = A_{2n}$, где коэффициенты a_n , A_{1n} , A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{\text{рд}} + (\eta - 1)X_{\text{р}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}}}{\sqrt{\Delta_{X_{\text{рд}}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_{\text{р}}}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}}$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; $C_{\text{д}}$ – добавка; $X_{\text{р}}$ – результат измерения разбавленной пробы; $X_{\text{рд}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; $\Delta_{X_{\text{р}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{\text{рд}}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой</p>

Таблица 3.53. (окончание)

Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rл}$, где X_{np} – результат текущего контрольного измерения в рабочей пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии рассчитывают на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными пределами внутрилабораторной прецизионности в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая пробы и разбавленные пробы
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.54. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/X_{\text{пр}},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных единицах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости результата анализа в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{cp}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{\text{рд}} + (\eta - 1)X_{\text{р}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}}}{\sqrt{X_{\text{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 X_{\text{р}}^2 + X_{\text{пр}}^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; $C_{\text{д}}$ – добавка; $X_{\text{р}}$ – результат измерения разбавленной пробы; $X_{\text{рд}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	$K_{\text{cp}} = 0, K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}, K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}},$ <p>коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.54. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /X_{\text{ср}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{\text{ср}},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий $X_{\text{ср}}$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rd, \text{отн}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rd, \text{отн}}$, линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rd, \text{отн}}$, где $\sigma_{Rd, \text{отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая проба, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 2. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.55. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением контрольной методики (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением контрольной методики (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\max} - X_{\min},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения, X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; результаты получены по контролируемой методике в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результата анализа по контролируемой методике)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n \sigma_r, \quad r_{np} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_d = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы по контролируемой методике, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{np} - X_k,$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного измерения в той же пробе по контрольной методике</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_{np}}^2 + \Delta_{X_k}^2}$ ($\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе по контрольной методике)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.55. (продолжение)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}2} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – текущий результат контрольного измерения рабочей пробы; $X_{\text{пр}2}$ – результат предыдущего контрольного измерения рабочей пробы по контролируемой методике; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр}2})/2$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Расчет линий среднего ($R_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($R_{\text{пр}}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5): $R_{\text{ср}} = 1,128\sigma_{Rd}$, $R_{\text{пр}} = 2,834\sigma_{Rd}$, $R_d = 3,686\sigma_{Rd}$, где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности по контролируемой методике, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянным абсолютным значением погрешности результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба. Показатель точности контрольной методики не должен содержать систематической составляющей погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показателя внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону концентраций контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. 2. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа для контролируемой методики. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.56. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением контрольной методики (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением контрольной методики (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения пробы; определения выполнены по контролируемой методике в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных единицах); $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n, \quad r_{np} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (X_{np} - X_k) / \sqrt{\Delta_{X_{np}}^2 + \Delta_{X_k}^2},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения по контролируемой методике в пробе; X_k – результат контрольного измерения той же пробы по контрольной методике; $\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе по контрольной методике</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76-2004 (табл. 6)

Таблица 3.56. (продолжение)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /\sigma_{R_{\text{л}}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в рабочей пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены по контролируемой методике в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{R_{\text{л}}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834$ и линия предела действия $R_{\text{д}} = 3,686$; линии определяются коэффициентами из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в поддиапазонах – одна стабильная рабочая проба.</p> <p>В состав показателя точности контрольной методики не должна входить систематическая составляющая погрешности, а показатель ее внутрилабораторной прецизионности не должен превышать показатель внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений по контролируемой методике анализа могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.57. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной пробы), погрешности с применением контрольной методики (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и погрешности с применением контрольной методики (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/X_{\text{пр}}$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы по контролируемой методике анализа; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы по контролируемой методике</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы по контролируемой методике)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{\text{пр}} - X_k}{\sqrt{X_{\text{пр}}^2 + (X_k \delta_k / \delta_{\text{л}})^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного измерения той же пробы по контрольной методике; δ_k – характеристика погрешности результатов анализа по контрольной методике в процентах относительных; $\delta_{\text{л}}$ – характеристика погрешности результатов анализа той же пробы по контролируемой методике в процентах относительных</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01 \delta_{\text{л}}$</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5

Таблица 3.57. (окончание)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$; линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /X_{cp}$ <p>где X_{np} – результат текущего контрольного измерения в пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены по контролируемой методике в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{cp}$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий X_{cp}</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{d,отн}}$, линия предупреждения $R_{np} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{d,отн}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{d,отн}}$, где $\sigma_{R_{d,отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории по контролируемой методике в процентах относительных, соответствующее результатам измерений пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – одна стабильная рабочая проба. В состав показателя точности контрольной методики не должна входить систематическая составляющая погрешности, а показатель ее внутрилабораторной прецизионности не должен превышать показателя внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону концентраций контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа по контролируемой методике, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа по контролируемой методике. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.58. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с применением разных ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием разных образцов для контроля (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в абсолютных единицах измерения): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости, соответствующее аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Число границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \Delta_n$, (Δ_n – характеристика погрешности результата анализа в абсолютных единицах измерения, соответствующая аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля, коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – первичный результат контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>

Таблица 3.58. (окончание)

Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d$, где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий аттестованному значению образца для контроля
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения ($R_{пр}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{cp} = 1,128\sigma_{Rd}, \quad R_{пр} = 2,834\sigma_{Rd}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rd},$ <p>где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результата анализа лаборатории в абсолютных единицах измерения, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – образцы для контроля с одним или разными значениями концентраций в пределах одного поддиапазона концентраций.</p> <p>Для методик, значения характеристики погрешности которых зависят от определяемой концентрации, – образцы для контроля с одной концентрацией</p>
Требования к эксперименту	<p>Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах концентраций методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованными значениями образца для контроля</p>
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.59. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с применением разных ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием разных образцов для контроля (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/C,$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах), $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля, в процентах относительных)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}};$ <p>коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (X_{\text{пр}} - C)/C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01 \delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности, соответствующая аттестованному значению образца для контроля, в процентах относительных)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.59. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/C,$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности для аттестованного значения образца для контроля</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$ и линия действия $R_{\text{д}} = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$, где $\sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории от аттестованного значения образца для контроля в процентах относительных; коэффициенты взяты из табл. 5 РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – образцы для контроля с одним или разными аттестованными значениями в пределах одного поддиапазона концентраций
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах концентраций методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованными значениями образца для контроля
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.60. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, погрешности с применением разных ОК (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности с использованием разных образцов для контроля (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа в абсолютных единицах, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля: $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{пр}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n, \quad r_{пр} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = (X_{пр} - C)/\Delta_n,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля; Δ_n – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76-2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} /\sigma_{Rn},$ <p>где $X_{пр}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{пр2}$ – результат повторного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; σ_{Rn} – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>

Таблица 3.60. (окончание)

Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834$ и линия предела действия $R_{\text{д}} = 3,686$; линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и с непостоянными значениями характеристики погрешности результатов анализа в диапазоне концентраций – образцы для контроля с разными аттестованными значениями во всем диапазоне измерений методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.61. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода добавок (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (с использованием разных проб) и погрешности с применением метода добавок (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}$, где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения рабочей пробы; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$, где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n ; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы)

Таблица 3.61. (продолжение)

Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n \sigma_r, \quad r_{np} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_d = A_{2n} \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находятся по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_d - X_{np} - C_d,$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка; X_d – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{np}}^2}$ ($\Delta_{X_{np}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_d} – погрешность результата измерения рабочей пробы с добавкой)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{np}}^2} \quad (\Delta_{X_d} \text{ и } \Delta_{X_{np}} - \text{характеристики погрешности, соответствующие усредненным результатам контрольных измерений по серии; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76–2004 (табл. 6)})$
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} ,$ <p>где X_{np} – первичный результат контрольного измерения рабочей пробы; X_{np2} – результат повторного контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3

Таблица 3.61. (окончание)

Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения ($R_{пр}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{cp} = 1,128 \cdot \sigma_{Rл}, \quad R_{пр} = 2,834 \cdot \sigma_{Rл}, \quad R_d = 3,686 \cdot \sigma_{Rл},$ <p>где $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее усредненным результатам контрольных измерений рабочей пробы по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – рабочие пробы и пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону концентраций.</p> <p>Для методик с непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба и разбавленные пробы, относящиеся к одному поддиапазону концентраций</p>
Требования к эксперименту	<p>Все результаты контрольных измерений (рабочей пробы, пробы с добавкой) должны относиться к одному поддиапазону концентраций методики анализа</p>
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.62. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода добавок (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода добавок (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/\sigma_r,$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения для рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных единицах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_d - X_{\text{пр}} - C_d}{\sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка, X_d – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – погрешность результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_d} – погрешность результата измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5

Таблица 3.62. (продолжение)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rd}$ <p>где X_{np} – результат первичного контрольного измерения рабочей пробы; X_{np2} – результат повторного контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах измерения, соответствующее $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в диапазоне измерений – рабочие пробы и пробы с добавкой, относящиеся ко всему диапазону действия методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.63. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода добавок (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода добавок (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/X_{\text{пр}}$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения рабочей пробы; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости результата анализа в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{\text{д}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}}}{\sqrt{X_{\text{д}}^2 + X_{\text{пр}}^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; $C_{\text{д}}$ – добавка; $X_{\text{д}}$ – результат контрольного измерения пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$, коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.63. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /X_{\text{ср}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения рабочей пробы; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{\text{ср}},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий $X_{\text{ср}}$</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_d, \text{отн}}$, где $\sigma_{R_d, \text{отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы и пробы с добавкой в пределах одного поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.64. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода разбавления (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода разбавления (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n ; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы)
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам $r_{\text{ср}} = a_n \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \sigma_r, \quad r_d = A_{2n} \sigma_r,$ где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \eta X_p - X_{\text{пр}},$ где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}$ ($\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы)
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)

Таблица 3.64. (продолжение)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}2} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – первичный результат контрольного измерения рабочей пробы; $X_{\text{пр}2}$ – результат повторного контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности для $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр}2})/2$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего ($R_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($R_{\text{пр}}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{\text{ср}} = 1,128\sigma_{Rd}, \quad R_{\text{пр}} = 2,834\sigma_{Rd}, \quad R_d = 3,686\sigma_{Rd},$ <p>где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее усредненным результатам контрольных измерений рабочей пробы по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – рабочие пробы и разбавленные пробы, относящиеся к одному поддиапазону концентраций.</p> <p>Для методик с непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба и разбавленные пробы, относящиеся к одному поддиапазону концентраций</p>
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны относиться к одному поддиапазону концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.65. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода разбавления (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода разбавления (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных единицах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяются по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{\eta X_p - X_{\text{пр}}}{\sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{\text{пр}}}^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления; Δ_{X_p} – погрешность результата измерения рабочей пробы; $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – погрешность результата измерения разбавленной пробы</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5$ по РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.65. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /\sigma_{R\text{д}}$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в рабочей пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{R\text{д}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834$ и линия предела действия $R_{\text{д}} = 3,686$; линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в диапазоне измерений – рабочие пробы и разбавленные пробы, относящиеся ко всему диапазону действия методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.66. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода разбавления (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода разбавления (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/X_{\text{пр}},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных единицах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости результатов анализа в процентах относительных, соответствующее результатов контрольного измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{\eta X_{\text{пр}} - X_{\text{пр}}}{\sqrt{\eta^2 X_{\text{п}}^2 + X_{\text{пр}}^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; $X_{\text{п}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}$; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>

Таблица 3.66. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /X_{\text{ср}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{\text{ср}},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий $X_{\text{ср}}$</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$, линия предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$, где $\sigma_{R_{\text{дл,отн}}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы и разбавленные пробы в пределах одного поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.67. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в единицах определяемых содержаний)
-------------------------------------	--

Таблица 3.67. (продолжение)

Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\max} - X_{\min},$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{пр}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n \cdot \sigma_r, \quad r_{пр} = A_{1n} \cdot \sigma_r, \quad r_d = A_{2n} \cdot \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; C_d – добавка; X_p – результат измерения разбавленной пробы; $X_{рд}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$ <p>$\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{рд}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{пр} = \pm 1,0K$, линии действия $K_d = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля; коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} ,$ <p>где $X_{пр}$ – первичный результат контрольного измерения рабочей пробы; $X_{пр2}$ – результат повторного контрольного измерения рабочей пробы; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>

Таблица 3.67. (окончание)

Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d$, где R_d – норматив контроля, показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения ($R_{пр}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5): $R_{cp} = 1,128 \cdot \sigma_{Rd}$, $R_{пр} = 2,834 \cdot \sigma_{Rd}$, $R_d = 3,686 \cdot \sigma_{Rd}$, где σ_{Rd} – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону концентраций. Для методик с непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся к одному поддиапазону концентраций
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны относиться к одному поддиапазону концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей результатов анализа в поддиапазоне возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в контролируемом поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.68. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения для рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных величинах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения (r_{np}) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n, \quad r_{np} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{np} - C_d}{\sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{np}}^2}},$ <p>где X_{np} – результат контрольного измерения в рабочей пробе; C_d – добавка; X_p – результат измерения разбавленной пробы; $X_{рд}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления; $\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы; $\Delta_{X_{рд}}$ – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы с добавкой</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте контроля погрешности	5

Таблица 3.68. (окончание)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$, линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0$, линии действия $K_d = \pm 1,5$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /\sigma_{Rn}$ <p>где X_{np} – результат первичного контрольного измерения в рабочей пробе; X_{np2} – результат предыдущего контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; σ_{Rn} – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{np} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в диапазоне измерений – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой, относящиеся ко всему диапазону действия методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

Таблица 3.69. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением метода добавок совместно с методом разбавления (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности

Таблица 3.69. (продолжение)

Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/X_{\text{пр}}$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяются по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости результата анализа в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{\text{рд}} + (\eta - 1)X_{\text{р}} - X_{\text{пр}} - C_{\text{д}}}{\sqrt{X_{\text{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 X_{\text{р}}^2 + X_{\text{пр}}^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; $C_{\text{д}}$ – добавка; $X_{\text{р}}$ – результат измерения разбавленной пробы; $X_{\text{рд}}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01\delta_{\text{д}}$ ($\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результатов анализа в процентах относительных)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	$K_{\text{ср}} = 0, \quad K_{\text{пр}} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}}, \quad K_{\text{д}} = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_{\text{д}};$ <p>коэффициенты 1,0 и 1,5 согласно РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /X_{\text{ср}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>

Таблица 3.69. (окончание)

Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d / X_{cp},$ <p>где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий X_{cp}</p>
Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{cp} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{d,отн}}$, линия предупреждения $R_{пр} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{d,отн}}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{R_{d,отн}}$, где $\sigma_{R_{d,отн}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы, разбавленные пробы и разбавленные пробы с добавкой в пределах одного поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.70. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением контрольной методики (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением контрольной методики (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности

Таблица 3.70. (продолжение)

Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы; результаты получены по контролируемой методике в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в единицах измеряемых содержаний): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости результата анализа по контролируемой методике)</p>
Число границ на контрольной карте	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$; σ_r – СКО повторяемости результатов анализа рабочей пробы по контролируемой методике, соответствующее среднему результату контрольных измерений по серии</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = X_{\text{пр}} - X_k,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного измерения в той же пробе по контрольной методике</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{пр}}}^2 + \Delta_{X_k}^2}$ $(\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе по контрольной методике)</p>
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5
Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0K$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5K$, где K – норматив контроля, коэффициенты 1,0 и 1,5 взяты из РМГ 76-2004 (табл. 6)</p>
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – первичный результат контрольного измерения рабочей пробы; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения рабочей пробы по контролируемой методике; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_n,$ <p>где R_n – норматив контроля – показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>

Таблица 3.70. (окончание)

Число границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	<p>Расчет линий среднего (R_{cp}), предела предупреждения (R_{np}) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5):</p> $R_{cp} = 1,128 \cdot \sigma_{Rл}, \quad R_{np} = 2,834 \cdot \sigma_{Rл}, \quad R_d = 3,686 \cdot \sigma_{Rл},$ <p>где $\sigma_{Rл}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности по контролируемой методике, соответствующее результатам измерений рабочей пробы, усредненным по серии</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – рабочие пробы, относящиеся к одному поддиапазону концентраций.</p> <p>Для методик с непостоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа в поддиапазоне концентраций – одна стабильная рабочая проба.</p> <p>Показатель точности контрольной методики не должен содержать систематической составляющей погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показателя внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону концентраций контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа для контролируемой методики. 2. Для методик, показатели качества которых в абсолютных единицах зависят от определяемой концентрации, возможна оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности и правильности результатов анализа только для одного значения концентрации. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_d$, исключают из расчета

Таблица 3.71. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением контрольной методики (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением контрольной методики (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\max} - X_{\min})/\sigma_r,$ <p>где X_{\max} – максимальный результат контрольного определения; X_{\min} – минимальный результат контрольного определения пробы; определения выполнены по контролируемой методике в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа пробы</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в приведенных единицах): $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{пр}$) и предела действия (r_d) проводят по формулам</p> $r_{cp} = a_n, \quad r_{пр} = A_{1n}, \quad r_d = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2002 (таблица, примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{пр} - X_k}{\sqrt{\Delta_{X_{пр}}^2 + \Delta_{X_k}^2}},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения по контролируемой методике в пробе; X_k – результат контрольного измерения той же пробы по контрольной методике; $\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе по контрольной методике</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте Шухарта контроля погрешности	5

Таблица 3.71. (окончание)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{\text{ср}} = 0$, линии предупреждения $K_{\text{пр}} = \pm 1,0$, линии действия $K_{\text{д}} = \pm 1,5$ определяют по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /\sigma_{R\text{д}}$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат первичного контрольного измерения в рабочей пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат повторного контрольного измерения в рабочей пробе; результаты получены по контролируемой методике в условиях внутрилабораторной прецизионности; $\sigma_{R\text{д}}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834$ и линия предела действия $R_{\text{д}} = 3,686$; линии определяют по коэффициентам из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа в диапазоне измерений – рабочие пробы, относящиеся ко всему диапазону действия методики анализа.</p> <p>В состав показателя точности контрольной методики не должна входить систематическая составляющая погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показатель внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа</p>
Требования к эксперименту	Результаты контрольных определений по контролируемой методике анализа могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.72. Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (по разным пробам), погрешности с применением контрольной методики (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности (по разным пробам) и погрешности с применением контрольной методики (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/X_{\text{пр}}$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения рабочей пробы по контролируемой методике анализа; определения выполнены в условиях повторяемости; $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы по контролируемой методике</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в относительных величинах): $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r, \text{отн}}$ – СКО повторяемости в процентах относительных, соответствующее результату контрольного измерения рабочей пробы по контролируемой методике)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} 0,01 \cdot \sigma_{r, \text{отн}}$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находятся по РМГ 76-2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля погрешности	$K_k = \frac{X_{\text{пр}} - X_k}{\sqrt{X_{\text{пр}}^2 + (X_k \delta_k / \delta_{\text{д}})^2}},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного измерения той же пробы по контрольной методике; δ_k – характеристика погрешности результатов анализа по контрольной методике в процентах относительных; $\delta_{\text{д}}$ – характеристика погрешности результатов анализа той же пробы по контролируемой методике в процентах относительных</p>
Оценка контрольной процедуры контроля погрешности	$ K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = 0,01 \delta_{\text{д}}$</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5

Таблица 3.72. (окончание)

Расчет границ на карте Шухарта для контроля погрешности	Линия среднего $K_{cp} = 0$; линии предупреждения $K_{np} = \pm 1,0 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$; линии действия $K_d = \pm 1,5 \cdot 0,01 \cdot \delta_d$ по РМГ 76–2004 (табл. 6)
Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{np} - X_{np2} /X_{cp}$, где X_{np} – результат первичного контрольного измерения в пробе; X_{np2} – результат повторного контрольного измерения в пробе; результаты получены по контролируемой методике в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq R_d/X_{cp}$, где R_d – показатель внутрилабораторной прецизионности в абсолютных единицах, соответствующий X_{cp}
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{cp} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rd,отн}$, линия предупреждения $R_{np} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rd,отн}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rd,отн}$, где $\sigma_{Rd,отн}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории по контролируемой методике в процентах относительных, соответствующее результатам измерений пробы, усредненным по серии; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными величинами показателей качества в поддиапазонах используемых концентраций – рабочие пробы в пределах одного поддиапазона измерений. В состав показателя точности контрольной методики не должна входить систематическая составляющая погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показателя внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону концентраций контролируемой методики анализа и соответствовать диапазону действия контрольной методики
Операции после построения карт Шухарта	1. Расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа по контролируемой методике, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа по контролируемой методике. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $ K_k > K_d $, $R_k > R_d$, исключают из расчета; при расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $ K_k > K_d $, исключают из расчета

3.2.2.6. Карты Шухарта для методик с несимметричными границами

Таблица 3.73. Карты Шухарта погрешности (с несимметричными границами) с использованием ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля погрешности с несимметричными границами с применением образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{пр} - C,$ где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения пробы; C – аттестованное значение образца для контроля
Оценка результата контрольной процедуры	$K_n \leq K_k \leq K_v,$ где K_v , K_n – верхний и нижний нормативы контроля, равные $K_v = \Delta_{л.в}$, $K_n = \Delta_{л.н}$ ($\Delta_{л.в}$, $\Delta_{л.н}$ – верхняя и нижняя границы характеристики погрешности результата анализа лаборатории, соответствующие аттестованному значению образца для контроля)
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{ср} = \Theta_{л}$, линии предупреждения $K_{пр.в} = \Theta_{л} + 2\sigma_{\Delta_{л}}$, $K_{пр.н} = \Theta_{л} - 2\sigma_{\Delta_{л}}$, линии действия $K_{д.в} = \Theta_{л} + 3\sigma_{\Delta_{л}}$, $K_{д.н} = \Theta_{л} - 3\sigma_{\Delta_{л}}$; линии рассчитывают по РМГ 76–2004 (см. Приложение И); $\sigma_{\Delta_{л}}$ – СКО погрешности результата анализа, соответствующее аттестованному значению образца для контроля; $\Theta_{л}$ – математическое ожидание систематической погрешности результатов анализа лаборатории: $\Theta_{л} = (\Delta_{л.в} + \Delta_{л.н})/2$
Средства контроля и требования к методикам	Для методик с постоянными в абсолютных единицах несимметричными границами характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – образцы для контроля с одним или разными значениями концентраций в пределах одного поддиапазона измерений. Для методик, погрешности которых зависят от определяемой концентрации, – образцы для контроля с одной концентрацией
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	1. Возможен расчет показателей точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и несимметричными границами. 2. Назначение новых показателей точности и правильности. 3. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). При расчете погрешности процедуры, для которых $ K_k > K_v $, $ K_k < K_n $, исключают из расчета

Таблица 3.74. Карты Шухарта погрешности (с несимметричными границами) с использованием ОК (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля погрешности (с несимметричными границами) с применением образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = [(X_{пр} - C) - \Theta_{\Delta}]/(2\sigma_{\Delta}),$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения пробы; C – аттестованное значение образца для контроля; σ_{Δ} – СКО погрешности результата анализа; Θ_{Δ} – математическое ожидание систематической погрешности результата анализа лаборатории; σ_{Δ} и Θ_{Δ} соответствуют аттестованному значению образца для контроля; $\Theta_{\Delta} = (\Delta_{\Delta,в} + \Delta_{\Delta,н})/2$ ($\Delta_{\Delta,в}$, $\Delta_{\Delta,н}$ – верхняя и нижняя границы характеристики погрешности результата анализа лаборатории, соответствующие аттестованному значению образца для контроля)</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq 1$
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	Линия среднего $K_{ср} = 0$; линии предупреждения $K_{пр,в} = 1,0$; $K_{пр,н} = -1,0$; линии действия $K_{д,в} = 1,5$, $K_{д,н} = -1,5$; линии находятся по РМГ 76–2004 (см. Приложение И)
Средства контроля и требования к методикам	Для методик с постоянными и непостоянными характеристиками погрешности от концентрации и с несимметричными границами погрешности результатов анализа в диапазоне измерений – образцы для контроля с разными концентрациями во всем диапазоне применимости методики
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после обработки серии	На основе серии не может быть проведен расчет показателей точности результатов анализа лаборатории

Таблица 3.75. Карты Шухарта погрешности (с несимметричными границами) с использованием ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля погрешности с несимметричными границами с применением образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = (X_{пр} - C)/C,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения пробы; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$K_n \leq K_k \leq K_v,$ <p>где K_v, K_n – верхний и нижний нормативы контроля, равные $K_v = 0,01\delta_{л.в}$, $K_n = 0,01\delta_{л.н}$ ($\delta_{л.в}$, $\delta_{л.н}$ – верхняя и нижняя границы характеристики погрешности результата анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующие аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{ср} = \Theta_{л}$; линии предупреждения $K_{пр.в} = \Theta_{л} + 2\sigma_{\delta_{л}}$, $K_{пр.н} = \Theta_{л} - 2\sigma_{\delta_{л}}$; линии действия $K_{д.в} = \Theta_{л} + 3\sigma_{\delta_{л}}$, $K_{д.н} = \Theta_{л} - 3\sigma_{\delta_{л}}$ ($\sigma_{\delta_{л}}$ – СКО погрешности результата анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее аттестованному значению образца для контроля; $\Theta_{л}$ – математическое ожидание систематической погрешности результата анализа в процентах относительных: $\Theta_{л} = (\delta_{л.в} + \delta_{л.н})/2$)</p>
Средства контроля и требования к методикам	Для методик анализа с постоянными в относительных величинах несимметричными границами характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – образцы для контроля с одним или разными аттестованными значениями в одном поддиапазоне концентраций
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных по относительной величине в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете погрешности процедуры, для которых $K_k > K_v$, $K_k < K_n$, исключают из расчета

Таблица 3.76. Карты Шухарта погрешности (с несимметричными границами) повторяемости, внутрилаб. прецизионности с использованием ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля погрешности (с несимметричными границами), повторяемости и внутрилабораторной прецизионности с использованием образца для контроля (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}},$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения; определение выполнены в условиях повторяемости</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля (предел повторяемости в абсолютных единицах измерения): $r_n = Q(P, n) \cdot \sigma_r$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; σ_r – СКО повторяемости, соответствующее аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot \sigma_r, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot \sigma_r, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot \sigma_r,$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы, C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$K_n \leq K_k \leq K_v,$ <p>где K_v, K_n – верхний и нижний нормативы контроля, равные $K_v = \Delta_{\text{л.в}}, K_n = \Delta_{\text{л.н}}$ ($\Delta_{\text{л.в}}, \Delta_{\text{л.н}}$ – верхняя и нижняя границы характеристики погрешности результата анализа лаборатории, соответствующие аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на контрольной карте	5
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{\text{ср}} = \Theta_{\text{л}}$, линии предупреждения $K_{\text{пр.в}} = \Theta_{\text{л}} + 2\sigma_{\Delta_{\text{л}}}, K_{\text{пр.н}} = \Theta_{\text{л}} - 2\sigma_{\Delta_{\text{л}}}$, линии действия $K_{\text{д.в}} = \Theta_{\text{л}} + 3\sigma_{\Delta_{\text{л}}}, K_{\text{д.н}} = \Theta_{\text{л}} - 3\sigma_{\Delta_{\text{л}}}$; линии находят по РМГ 76–2004 (см. Приложение И); ($\sigma_{\Delta_{\text{л}}}$ – СКО погрешности результата анализа, соответствующее аттестованному значению образца для контроля; $\Theta_{\text{л}}$ – математическое ожидание систематической погрешности результатов анализа лаборатории: $\Theta_{\text{л}} = (\Delta_{\text{л.в}} + \Delta_{\text{л.н}})/2$</p>

Таблица 3.76. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} ,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$ R_k \leq R_d,$ <p>где R_d – норматив контроля, показатель внутрилабораторной прецизионности, соответствующий $X_{\text{ср}} = (X_{\text{пр}} + X_{\text{пр2}})/2$</p>
Число границ на карте Шухарта контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Расчет линий среднего ($R_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($R_{\text{пр}}$) и предела действия (R_d) проводят с использованием коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5); $R_{\text{ср}} = 1,128\sigma_{R_d}$, $R_{\text{пр}} = 2,834\sigma_{R_d}$, $R_d = 3,686\sigma_{R_d}$, где σ_{R_d} – СКО внутрилабораторной прецизионности результата анализа лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными абсолютными значениями показателей качества результатов анализа и с несимметричными границами погрешности в поддиапазоне измерений – образцы для контроля с одним аттестованным значением
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_n$, $K_k < K_n$, исключают из расчета; при расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_n$, $K_k < K_n$, $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.77. Карты Шухарта погрешности (с несимметричными границами) повторяемости, внутрилаб. прецизионности с использованием ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля погрешности (с несимметричными границами) повторяемости и внутрилабораторной прецизионности с использованием образцов для контроля (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/C,$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения; определения выполнены в условиях повторяемости; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля; (предел повторяемости в относительных величинах), $r_n = 0,01 \cdot Q(P, n) \cdot \sigma_{r,\text{отн}}$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$; $\sigma_{r,\text{отн}}$ – СКО повторяемости лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля, в процентах относительных)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего ($r_{\text{ср}}$), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{ср}} = a_n \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r,\text{отн}}, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r,\text{отн}}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n} \cdot 0,01 \cdot \sigma_{r,\text{отн}};$ <p>коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); например, для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128$, $A_{1n} = 2,834$, $A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры погрешности	$K_k = (X_{\text{пр}} - C)/C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры погрешности	$K_n \leq K_k \leq K_v,$ <p>где K_v, K_n – верхний и нижний нормативы контроля, равные $K_n = 0,01\delta_{\text{л.в}}$, $K_n = 0,01\delta_{\text{л.н}}$ ($\delta_{\text{л.в}}$, $\delta_{\text{л.н}}$ – верхняя и нижняя границы характеристики погрешности результата анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующие аттестованному значению образца для контроля)</p>
Число границ на карте контроля погрешности	5

Таблица 3.77. (продолжение)

Расчет границ на карте Шухарта погрешности	<p>Линия среднего $K_{cp} = \Theta_l$, линии предупреждения $K_{пр.в} = \Theta_l + 2\sigma_{\delta,л}$, $K_{пр.н} = \Theta_l - 2\sigma_{\delta,л}$, линии действия $K_{д.в} = \Theta_l + 3\sigma_{\delta,л}$, $K_{д.н} = \Theta_l - 3\sigma_{\delta,л}$, где $\sigma_{\delta,л}$ – СКО погрешности результата анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее аттестованному значению образца для контроля; Θ_l – математическое ожидание систематической погрешности результата анализа в процентах относительных: $\Theta_l = (\delta_{л.в} + \delta_{л.н})/2$</p>
Расчет результата контрольной процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{пр} - X_{пр2} /X_{cp},$ <p>где $X_{пр}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{пр2}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{cp} = (X_{пр} + X_{пр2})/2$</p>
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на карте Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности	<p>Линия среднего $R_{cp} = 1,128 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rл,отн}$, линия предупреждения $R_{пр} = 2,834 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rл,отн}$ и линия действия $R_d = 3,686 \cdot 0,01 \cdot \sigma_{Rл,отн}$, где $\sigma_{Rл,отн}$ – СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа лаборатории в процентах относительных, соответствующее аттестованному значению образца для контроля; коэффициенты взяты из РМГ 76–2004 (табл. 5)</p>
Средства контроля и требования к методике	<p>Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей качества результатов анализа и с несимметричными границами погрешности в поддиапазоне измерений – образцы для контроля с одним аттестованным значением</p>
Требования к эксперименту	<p>Результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций методики анализа</p>
Операции после построения карт Шухарта	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в поддиапазоне в относительных величинах. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки показателей число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж). При расчете погрешности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_v$, $K_k < K_n$, исключают из расчета; при расчете повторяемости процедуры, для которых $r_k > r_d$, исключают из расчета; при расчете внутрилабораторной прецизионности процедуры, для которых $r_k > r_d$, $K_k > K_v$, $K_k < K_n$, $R_k > R_d$, исключают из расчета

Таблица 3.78. Карты Шухарта погрешности (с несимметричными границами) и повторяемости, внутрилаб. прецизионности с использованием ОК (в прив. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Карты Шухарта для контроля погрешности (с несимметричными границами), повторяемости и внутрилабораторной прецизионности с использованием образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в приведенных величинах)
Вид контроля	Контроль повторяемости, погрешности и внутрилабораторной прецизионности
Расчет результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}})/\sigma_r,$ <p>где $X_{\text{макс}}$ – максимальный результат контрольного определения; $X_{\text{мин}}$ – минимальный результат контрольного определения, выполненного в условиях повторяемости; σ_r – СКО повторяемости результата анализа в абсолютных единицах, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры повторяемости	$r_k \leq r_n,$ <p>где r_n – норматив контроля: $r_n = Q(P, n)$ ($Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n; для $P = 0,95$ определяют по ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 (табл. 1); например, для $n = 2$ имеем $Q(P, n) = 2,8$)</p>
Число границ на карте контроля повторяемости	3
Расчет границ на контрольной карте повторяемости	<p>Расчет линий среднего (r_{cp}), предела предупреждения ($r_{\text{пр}}$) и предела действия ($r_{\text{д}}$) проводят по формулам</p> $r_{\text{cp}} = a_n, \quad r_{\text{пр}} = A_{1n}, \quad r_{\text{д}} = A_{2n},$ <p>где коэффициенты a_n, A_{1n}, A_{2n} находят по РМГ 76–2004 (таблица примечания 2 на с. 20); для $n = 2$ имеем $a_n = 1,128, A_{1n} = 2,834, A_{2n} = 3,686$</p>
Расчет результата контрольной процедуры погрешности	$K_k = [(X_{\text{пр}} - C) - \Theta_{\text{л}}]/(2\sigma_{\Delta_{\text{л}}}),$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы; C – аттестованное значение образца для контроля; $\sigma_{\Delta_{\text{л}}}$ – СКО погрешности результата анализа; $\Theta_{\text{л}}$ – математическое ожидание систематической погрешности результата анализа лаборатории; значения $\sigma_{\Delta_{\text{л}}}$ и $\Theta_{\text{л}}$ соответствуют аттестованному значению образца для контроля; $\Theta_{\text{л}} = (\Delta_{\text{л.в}} + \Delta_{\text{л.н}})/2$ ($\Delta_{\text{л.в}}, \Delta_{\text{л.н}}$ – верхняя и нижняя границы характеристики погрешности результата анализа лаборатории, соответствующие аттестованному значению образца для контроля)</p>
Оценка результата контрольной процедуры	$ K_k \leq 1$
Число границ на карте контроля погрешности	5
Расчет границ на контрольной карте	<p>Линия среднего $K_{\text{cp}} = 0$; линии предупреждения $K_{\text{пр.в}} = 1,0, K_{\text{пр.н}} = -1,0$; линии действия $K_{\text{д.в}} = 1,5, K_{\text{д.н}} = -1,5$; линии находят по РМГ 76–2004 (см. Приложение И)</p>

Таблица 3.78. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k = X_{\text{пр}} - X_{\text{пр2}} /\sigma_{R_d},$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат текущего контрольного измерения в пробе; $X_{\text{пр2}}$ – результат предыдущего контрольного измерения в пробе; результаты получены в условиях внутрилабораторной прецизионности; σ_{R_d} – СКО внутрилабораторной прецизионности, соответствующее аттестованному значению образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности	$R_k \leq 2,8$
Число границ на карте контроля внутрилабораторной прецизионности	3
Расчет границ на контрольной карте внутрилабораторной прецизионности	Линия среднего $R_{\text{ср}} = 1,128$, линия предела предупреждения $R_{\text{пр}} = 2,834$ и линия предела действия $R_d = 3,686$; линии определяют на основании коэффициентов из РМГ 76–2004 (табл. 5)
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными и непостоянными значениями характеристик погрешности результатов анализа и с несимметричными границами погрешности в диапазоне измерений – образцы для контроля с одним аттестованным значением
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах методики анализа
Операции после построения карт Шухарта	На основе серии не может быть проведен расчет показателей качества результатов анализа лаборатории

3.2.2.7. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку

Таблица 3.79. ВСК по АП погрешности с применением ОК

Наименование алгоритма и назначение	Выборочный статистический контроль погрешности по альтернативному признаку с применением образцов для контроля по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы, C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка результата контрольной процедуры	Процедуру признают удовлетворительной, если $ K_k \leq K$, где K – норматив контроля: $K = \Delta_d$ (Δ_d – абсолютное значение характеристики погрешности результата анализа лаборатории, соответствующее аттестованному значению образца для контроля. Если $ K_k > K$, то процедуру считают дефектной)

Таблица 3.79. (окончание)

Оценка серии контрольных процедур (партии рабочих проб)	<p>Серия контрольных процедур относится к объему партии (N) рабочих проб. В зависимости от числа N, выбранного типа контроля и приемлемого уровня качества определяют число контрольных процедур в серии (выборке). В выборке подсчитывают число дефектных результатов контрольных процедур (h_k) и сравнивают с приемочным числом (h) и с браковочным числом (h') для выборки на основе РМГ 76–2004 (табл. 16, 17).</p> <p>Если $h_k \leq h$, то точность результатов анализа считают удовлетворительной.</p> <p>Если $h_k \geq h'$, то точность результатов анализа признают неудовлетворительной</p>
Средства контроля и требования к методике	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности на новый период, то методика может быть с любой формой представления характеристики погрешности, а средства контроля могут относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей точности: <ul style="list-style-type: none"> • для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – образцы для контроля с разными концентрациями в пределах контролируемого поддиапазона измерений; • для методик, характеристики погрешности которых зависят от определяемой концентрации, – образцы для контроля с одной концентрацией
Требования к эксперименту	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений могут относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 2. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Дефектные процедуры исключают из расчета

Таблица 3.80. ВСК по АП погрешности с применением метода добавок

Наименование алгоритма и назначение	Выборочный статистический контроль погрешности по альтернативному признаку с применением метода добавок по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности

Таблица 3.80. (окончание)

Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_d - X_{пр} - C_d,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка; X_d – результат контрольного измерения рабочей пробы с добавкой</p>
Оценка результата контрольной процедуры	<p>Процедуру признают удовлетворительной, если $K_k \leq K$, где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}$ ($\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая содержанию компонента рабочей пробы; Δ_{X_d} – характеристика погрешности результата измерения содержания компонента в пробе с добавкой).</p> <p>Если $K_k > K$, то процедуру считают дефектной</p>
Оценка серии контрольных процедур (партии рабочих проб)	<p>Серия контрольных процедур относится к объему партии (N) рабочих проб. В зависимости от числа N, выбранного типа контроля и приемлемого уровня качества определяют число контрольных процедур в серии (выборке). В выборке подсчитывают число дефектных результатов контрольных процедур (h_k) и сравнивают с приемочным числом (h) и браковочным числом (h') для выборки на основе РМГ 76–2004 (табл. 16, 17).</p> <p>Если $h_k \leq h$, то точность результатов анализа считают удовлетворительной.</p> <p>Если $h_k \geq h'$, то точность результатов анализа признают неудовлетворительной</p>
Средства контроля и требования к методике	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности на новый период, то методика может быть с любой формой представления характеристики погрешности, а результаты измерений рабочих проб и проб с добавкой могут относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей точности, то только для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы и пробы с добавками с концентрациями в пределах контролируемого поддиапазона
Требования к эксперименту	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений могут относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 2. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Дефектные процедуры исключают из расчета

Таблица 3.81. ВСК по АП погрешности с применением метода разбавления

Наименование алгоритма и назначение	Выборочный статистический контроль погрешности по альтернативному признаку с применением метода разбавления по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = \eta X_p - X_{пр},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; X_p – результат контрольного измерения разбавленной пробы; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка результата контрольной процедуры	<p>Процедуру признают удовлетворительной, если $K_k \leq K$, где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}$ ($\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерения рабочей пробы; Δ_{X_p} – характеристика погрешности результата измерения разбавленной пробы).</p> <p>Если $K_k > K$, то процедуру считают дефектной</p>
Оценка серии контрольных процедур (партии рабочих проб)	<p>Серия контрольных процедур относится к объему партии (N) рабочих проб. В зависимости от числа N, выбранного типа контроля и приемлемого уровня качества определяют число контрольных процедур в серии (выборке). В выборке подсчитывают число дефектных результатов контрольных процедур (h_k) и сравнивают с приемочным числом (h) и браковочным числом (h') для выборки на основе РМГ 76–2004 (табл. 16, 17).</p> <p>Если $h_k \leq h$, то точность результатов анализа считают удовлетворительной.</p> <p>Если $h_k \geq h'$, то точность результатов анализа признают неудовлетворительной</p>
Средства контроля и требования к методике	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности, то методика может быть с любой формой представления характеристики погрешности, а рабочие пробы и разбавленные пробы могут относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей точности, то только для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы и разбавленные пробы с концентрациями в пределах контролируемого поддиапазона
Требования к эксперименту	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений могут относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка характеристик погрешности и правильности, то результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне измерений методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 2. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3). Дефектные процедуры исключают из расчета

Таблица 3.82. ВСК по АП погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Выборочный статистический контроль погрешности по альтернативному признаку с применением метода разбавления совместно с методом добавок по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{рд} + (\eta - 1)X_p - X_{пр} - C_d,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения рабочей пробы; C_d – добавка; X_p – результат измерения разбавленной пробы; $X_{рд}$ – результат контрольного измерения разбавленной пробы с добавкой; η – коэффициент разбавления</p>
Оценка результата контрольной процедуры	<p>Процедуру признают удовлетворительной, если $K_k \leq K$, где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{рд}}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2},$ <p>где $\Delta_{X_{пр}}$ – погрешность результата анализа рабочей пробы; Δ_{X_p} – погрешность результата анализа разбавленной пробы; $\Delta_{X_{рд}}$ – погрешность результата анализа разбавленной пробы с добавкой. Если $K_k > K$, то процедуру считают дефектной</p>
Оценка серии контрольных процедур (партии рабочих проб)	<p>Серия контрольных процедур относится к объему партии (N) рабочих проб. В зависимости от числа N, выбранного типа контроля и приемлемого уровня качества определяют число контрольных процедур в серии (выборке). В выборке подсчитывают число дефектных результатов контрольных процедур (h_k) и сравнивают с приемочным числом (h) и браковочным числом (h') для выборки на основе РМГ 76–2004 (табл. 16, 17). Если $h_k \leq h$, то точность результатов анализа считают удовлетворительной. Если $h_k \geq h'$, то точность результатов анализа признают неудовлетворительной</p>
Средства контроля и требования к методике	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей качества, то для методики может быть любая форма представления характеристики погрешности, а рабочие пробы могут относиться ко всей области применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей погрешности и правильности, то только для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы, разбавленные пробы и пробы с добавкой с концентрациями в пределах контролируемого поддиапазона измерений
Требования к эксперименту	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей качества, то результаты контрольных измерений должны относиться ко всему диапазону применимости методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей погрешности и правильности, то результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне измерений

Таблица 3.82. (окончание)

Операции после обработки серии	<p>1. Возможен расчет показателей погрешности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности.</p> <p>2. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Дефектные процедуры исключают из расчета</p>
--------------------------------	--

Таблица 3.83. ВСК по АП погрешности с применением контрольной методики (ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Выборочный статистический контроль погрешности по альтернативному признаку с применением контрольной методики по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - X_k,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения пробы по контролируемому методике; X_k – результат контрольного измерения в той же пробе по контрольной методике</p>
Оценка результата контрольной процедуры	<p>Процедуру признают удовлетворительной, если $K_k \leq K$, где K – норматив контроля:</p> $K = \sqrt{\Delta_{X_{\text{пр}}}^2 + \Delta_{X_k}^2},$ <p>где $\Delta_{X_{\text{пр}}}$ – характеристика погрешности результата измерения контролируемой методики анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерения контрольной методикой. Если $K_k > K$, то процедуру считают дефектной</p>
Оценка серии контрольных процедур (партии рабочих проб)	<p>Серия контрольных процедур относится к объему партии (N) рабочих проб. В зависимости от числа N, выбранного типа контроля и приемлемого уровня качества определяют число контрольных процедур в серии (выборке). В выборке подсчитывают число дефектных результатов контрольных процедур (h_k) и сравнивают с приемочным числом (h) и браковочным числом (h') для выборки на основе РМГ 76–2004 (табл. 16, 17). Если $h_k \leq h$, то точность результатов анализа считают удовлетворительной. Если $h_k \geq h'$, то точность результатов анализа признают неудовлетворительной</p>

Таблица 3.83. (окончание)

Средства контроля и требования к методикам	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности, то методика может быть с любой формой представления характеристики погрешности, а рабочие пробы могут относиться ко всему диапазону применимости контролируемой методики анализа. 2. Если предполагается оценка показателей точности: <ul style="list-style-type: none"> • для методик с постоянным абсолютным значением характеристики погрешности результатов анализа в поддиапазоне – рабочие пробы с концентрациями в пределах поддиапазона определяемых концентраций; • для методик, характеристики погрешности которых зависят от концентрации, – стабильные рабочие пробы с одним значением концентрации; • показатель точности контрольной методики не должен содержать систематическую составляющую погрешности, а показатель внутрилабораторной прецизионности контрольной методики не должен превышать показатель внутрилабораторной прецизионности контролируемой методики анализа
Требования к эксперименту	<ol style="list-style-type: none"> 1. Если не предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений могут относиться ко всему диапазону применимости контролируемой и контрольной методик. 2. Если предполагается оценка показателей точности, то результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне концентраций контролируемой методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет характеристик погрешности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых характеристик погрешности и правильности. 2. Для оценки погрешности и правильности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ). Дефектные процедуры исключают из расчета

3.2.2.8. Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа

Таблица 3.84. ПППА погрешности с применением ОК (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образца для контроля по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности на основе проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и правильности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - C,$ <p>где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения в пробе; C – аттестованное значение образца для контроля</p>
Оценка контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка серии	<p>При обработке серии контрольных процедур рассчитывают: S_x – СКО результатов контрольных определений; $K_{\text{вл}}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности; Φ'_d – оценка систематической погрешности лаборатории; $K_{\text{п}}$ – норматив контроля правильности.</p> <p>Процесс анализа признают стабильным, если выполняются условия:</p> $S_x \leq K_{\text{вл}}, \quad \Phi'_d \leq K_{\text{п}}.$ <p>В противном случае стабильность подвергают сомнению</p>
Рекомендуемое число процедур в серии	Не менее 5
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными в абсолютных единицах показателями внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне измерений – образцы для контроля с одним аттестованным значением
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах измерений методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованным значением образца для контроля
Операции после обработки серии	<p>Возможен расчет показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа.</p> <p>Для оценки погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж3)</p>

Таблица 3.85. ПППА погрешности с применением ОК (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности на основе проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и правильности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_x = (X_{пр} - C)/C,$ где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в пробе, C – аттестованное значение образца для контроля
Оценка контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка серии	<p>При обработке серии контрольных процедур рассчитывают: S_x – СКО результатов контрольных определений; $K_{вп}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности; $\Phi'_л$ – оценка систематической погрешности лаборатории; $K_{п}$ – норматив контроля правильности.</p> <p>Процесс анализа признают стабильным, если выполняются условия:</p> $S_x \leq K_{вп}, \quad \Phi'_л \leq K_{п}.$ <p>В противном случае стабильность подвергают сомнению</p>
Рекомендуемое число процедур в серии	Не менее 5
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными величинами показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне измерений – образцы для контроля с одним аттестованным значением
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах измерений методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованным значением образца для контроля
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, в постоянных относительных величинах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)

Таблица 3.86. ПППА погрешности с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности на основе проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и правильности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_d - X_{пр} - C_d,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; X_d – результат контрольного измерения в рабочей пробе с добавкой; C_d – добавка</p>
Оценка контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка серии	<p>В результате обработки серии контрольных процедур рассчитывают: S_x – СКО результатов контрольных измерений в рабочей пробе; $S_{x,d}$ – СКО результатов контрольных измерений в пробе с добавкой; $K_{вп}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для рабочей пробы; $K_{вп,d}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для пробы с добавкой; Φ'_d – оценка систематической погрешности лаборатории; K_n – норматив контроля правильности.</p> <p>Процесс анализа признают стабильным, если выполняются условия:</p> $S_x \leq K_{вп}, \quad S_{x,d} \leq K_{вп,d}, \quad \Phi'_d \leq K_n.$ <p>В противном случае стабильность подвергают сомнению</p>
Рекомендуемое число процедур в серии	Не менее 5
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными в абсолютных единицах показателями внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне – стабильные рабочие пробы и пробы с добавкой в одном поддиапазоне измерений; значение добавки – одно на всю серию
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону измерений
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. На основе результатов контрольных процедур возможен расчет показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных по абсолютному значению в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)

Таблица 3.87. ПППА погрешности с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением добавок с использованием одной рабочей пробы (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности на основе проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и правильности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = \frac{X_d - X_{пр} - C_d}{\sqrt{X_d^2 + X_{пр}^2}},$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; X_d – результат контрольного измерения в рабочей пробе с добавкой; C_d – добавка</p>
Оценка контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка серии	<p>В результате обработки серии контрольных процедур рассчитывают: S_x – СКО результатов контрольных измерений в рабочей пробе; $S_{x,d}$ – СКО результатов контрольных измерений в пробе с добавкой; $K_{вп}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для рабочей пробы; $K_{вп,d}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для пробы с добавкой; Φ'_d – оценка систематической погрешности лаборатории; K_p – норматив контроля правильности.</p> <p>Процесс анализа признают стабильным, если выполняются условия:</p> $S_x \leq K_{вп}, \quad S_{x,d} \leq K_{вп,d}, \quad \Phi'_d \leq K_p.$ <p>В противном случае стабильность подвергают сомнению</p>
Рекомендуемое число процедур в серии	Не менее 5
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне измерений – одна стабильная проба и пробы с добавкой в одном поддиапазоне измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону измерений
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. На основе результатов контрольных процедур возможен расчет показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в относительных величинах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)

Таблица 3.88. ПППА погрешности с применением метода добавок с использованием нескольких проб (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Контроль погрешности на основе проверки соответствия внутрिलाбораторной прецизионности и правильности
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_d - X_{пр} - C_d,$ <p>где $X_{пр}$ – результат основного контрольного измерения в рабочей пробе; X_d – результат контрольного измерения в рабочей пробе с добавкой; C_d – добавка;</p> $R_k = X_{пр} - X_{пр2} ,$ <p>где $X_{пр2}$ – результат повторного контрольного измерения в рабочей пробе; результаты основного и повторного измерений получают в условиях внутрिलाбораторной прецизионности</p>
Оценка контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка серии	<p>В результате обработки серии контрольных процедур рассчитывают: S_x – СКО внутрिलाбораторной прецизионности; S_c – СКО систематической погрешности; $K_{вп}$ – норматив контроля внутрिलाбораторной прецизионности для рабочей пробы; $K_{сc}$ – норматив контроля СКО систематической погрешности; Φ'_d – оценка математического ожидания систематической погрешности лаборатории; K_n – норматив контроля правильности.</p> <p>Процесс анализа признают стабильным, если выполняются условия:</p> $S_x \leq K_{вп}, \quad S_c \leq K_{сc}, \quad \Phi'_d \leq K_n.$ <p>В противном случае стабильность подвергают сомнению</p>
Рекомендуемое число процедур в серии	Не менее 5
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными в абсолютных единицах показателями внутрिलाбораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне измерений – стабильные и нестабильные рабочие пробы и пробы с добавкой в одном поддиапазоне измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны принадлежать одному поддиапазону методики анализа
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. На основе результатов контрольных процедур возможен расчет показателей внутрिलाбораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. Ж2, Ж3)

Таблица 3.89. ПППА погрешности с применением метода добавок с использованием нескольких проб (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб по РМГ 76–2004 (в относительных величинах)
Вид контроля	Контроль погрешности на основе проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и правильности
Расчет результата контрольной процедуры	<p>1. По погрешности:</p> $K_k = \frac{X_d - X_{np} - C_d}{\sqrt{X_d^2 + X_{np}^2}},$ <p>где X_{np} – результат основного контрольного измерения в рабочей пробе; X_d – результат контрольного измерения в рабочей пробе с добавкой; C_d – добавка.</p> <p>2. По внутрилабораторной прецизионности:</p> $R_k = X_{np} - X_{np2} /X_{cp},$ <p>где X_{np2} – результат повторного контрольного измерения в рабочей пробе; результаты основного и повторного измерений получают в условиях внутрилабораторной прецизионности; $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2})/2$</p>
Оценка контрольной процедуры	Не предусмотрена
Оценка серии	<p>В результате обработки серии контрольных процедур рассчитывают: S_x – СКО внутрилабораторной прецизионности в рабочей пробе; S_c – СКО систематической погрешности; $K_{вп}$ – норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для рабочей пробы; $K_{сc}$ – норматив контроля СКО систематической погрешности; Φ'_d – оценка математического ожидания систематической погрешности; K_n – норматив контроля правильности. Процесс анализа признают стабильным, если выполняются условия:</p> $S_x \leq K_{вп}, \quad S_c \leq K_{сc}, \quad \Phi'_d \leq K_n.$ <p>В противном случае стабильность подвергают сомнению</p>
Рекомендуемое число процедур в серии	Не менее 5
Средства контроля и требования к методике	Для методик анализа с постоянными относительными значениями показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа в контролируемом поддиапазоне измерений, в том числе для методик с неисключенной систематической составляющей погрешности результатов анализа – стабильные и нестабильные рабочие пробы и пробы с добавкой в одном поддиапазоне измерений
Требования к эксперименту	Все результаты контрольных измерений должны находиться в одном поддиапазоне измерений

Таблица 3.89. (окончание)

Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Возможен расчет показателей внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в относительных величинах в поддиапазоне. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. Назначение новых показателей качества результатов анализа. 2. Для оценки погрешности число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)
--------------------------------	--

3.2.3. Оценка показателей качества результатов анализа на основе специально спланированного эксперимента

Таблица 3.90. Оценка показателей качества результатов анализа с помощью образца для оценивания (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Метод оценки показателей качества результатов анализа с помощью образца для оценивания по РМГ 76–2004 (в величинах определяемых содержанием)
Вид контроля	Оценка показателей качества результатов анализа
Оценка серии	Если рассчитанное СКО повторяемости результатов анализа больше СКО повторяемости методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории. Если рассчитанная характеристика погрешности результатов анализа больше, чем характеристика погрешности методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории
Требования к методике Средства контроля	Для методик анализа с показателями качества методики анализа, представленными в любом виде, — образец для оценивания с одним аттестованным значением в исследуемом поддиапазоне
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах концентраций методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованным значением образца для контроля. Число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости (если методикой предусмотрены параллельные определения), внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных величинах в поддиапазоне измерений, соответствующем аттестованному значению образца для контроля. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. 2. Назначение новых показателей качества результатов анализа

Таблица 3.91. Оценка показателей качества результатов анализа с помощью образца для оценивания (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Метод оценки показателей качества результатов анализа с помощью образца для оценивания (в относительных величинах)
Вид контроля	Оценка показателей качества результатов анализа
Оценка серии	Если рассчитанное СКО повторяемости результатов анализа в относительных величинах больше СКО повторяемости методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории. Если рассчитанная характеристика погрешности результатов анализа в относительных величинах больше, чем характеристика погрешности методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с постоянными в относительных величинах показателями качества методики анализа – образец для оценивания с одним аттестованным значением в исследуемом поддиапазоне
Требования к эксперименту	Результаты контрольных измерений могут находиться в разных поддиапазонах концентраций методики анализа, однако контролируемый поддиапазон измерений определяется аттестованным значением образца для контроля. Число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)
Операции после обработки серии	1. Расчет показателей повторяемости (если методикой предусмотрены параллельные определения), внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в относительных величинах в поддиапазоне измерений. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. 2. Назначение новых показателей качества результатов анализа

Таблица 3.92. Оценка показателей качества результатов анализа с применением метода добавок (в ед. опр. сод.)

Наименование алгоритма и назначение	Метод оценки показателей качества результатов анализа с применением метода добавок по РМГ 76–2004 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Оценка показателей качества результатов анализа
Оценка серии	Если рассчитанное СКО повторяемости результатов анализа больше СКО повторяемости методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории. Если рассчитанная характеристика погрешности результатов анализа больше, чем характеристика погрешности методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории

Таблица 3.92. (окончание)

Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с показателями качества методики анализа, представленными в любом виде, – рабочие пробы и пробы с добавкой, соответствующие исследуемому поддиапазону методики анализа. Добавка должна быть постоянной в серии
Требования к эксперименту	Результаты измерений рабочей пробы и пробы с добавкой должны находиться в одном поддиапазоне концентраций. Число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости (если методикой предусмотрены параллельные определения), внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в исследуемом поддиапазоне измерений. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. 2. Назначение новых показателей качества результатов анализа

Таблица 3.93. Оценка показателей качества результатов анализа с применением метода добавок (в отн. вел.)

Наименование алгоритма и назначение	Метод оценки показателей качества результатов анализа с применением метода добавок (в относительных величинах)
Вид контроля	Оценка показателей качества результатов анализа
Оценка серии	<p>Если рассчитанное СКО повторяемости результатов анализа в относительных величинах больше СКО повторяемости методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории.</p> <p>Если рассчитанная характеристика погрешности результатов анализа в относительных величинах больше, чем характеристика погрешности методики, то делают вывод о недостаточном внедрении данной методики в лаборатории</p>
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с постоянными в относительных величинах показателями качества методики анализа – рабочие пробы и пробы с добавкой, соответствующие исследуемому поддиапазону методики анализа. Добавка должна быть постоянной в серии
Требования к эксперименту	Результаты измерений рабочей пробы и пробы с добавкой должны находиться в одном поддиапазоне концентраций. Число контрольных процедур должно соответствовать РМГ 76–2004 (см. Приложение Ж, табл. ЖЗ)
Операции после обработки серии	<ol style="list-style-type: none"> 1. Расчет показателей повторяемости (если методикой предусмотрены параллельные определения), внутрилабораторной прецизионности, точности и правильности результатов анализа, постоянных в абсолютных единицах в исследуемом поддиапазоне измерений. В результате оценки показателей точности характеристики погрешности и правильности могут быть как с симметричными, так и с несимметричными границами. 2. Назначение новых показателей качества результатов анализа

3.3. Подтверждение соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик по Р 50.2.060–2008

Таблица 3.94. Проверка соответствия повторяемости и лабораторного смещения с использованием ОК

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия повторяемости результатов анализа и лабораторного смещения требованиям методики с использованием образцов для контроля по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия повторяемости и лабораторного смещения
Предварительная проверка процедуры	Если $\Delta_c > \Delta_n$, то расчет останавливают. Здесь Δ_c – погрешность аттестованного значения образца для контроля; Δ_n – характеристика погрешности методики анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля. Если число параллельных определений пробы меньше 16, то дальнейший расчет останавливают
Расчет результата СКО повторяемости	Рассчитывают СКО результатов параллельных определений: $S_{rл} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X_{cp})^2}{N-1}},$ где X_i – результат параллельного определения; X_{cp} – среднеарифметический результат параллельных определений; N – число результатов параллельных определений пробы
Проверка соответствия повторяемости	$S_{rл} \leq K_r,$ где K_r – норматив контроля: $K_r = \mu(v) \cdot \sigma_r$ ($\mu(v)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки; $v = N-1$; σ_r – СКО повторяемости методики, соответствующее аттестованному значению образца для контроля)
Расчет лабораторного смещения	Рассчитывают: • оценку лабораторного смещения: $\Theta_n^* = (X_{cp} - C)$, где C – аттестованное значение образца для контроля; • оценку СКО погрешности лабораторного смещения: $S_\Delta = \sqrt{\sigma_\Delta^2 - \sigma_r^2 / n + S_{rл}^2 / N},$ где σ_Δ – СКО погрешности методики анализа; n – число параллельных определений по нормативным документам на методику анализа. Если в методике $\sigma_\Delta = 0$, то расчет ведут по формуле $S_\Delta = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 / n + S_{rл}^2 / N},$ где σ_R – СКО воспроизводимости методики анализа
Проверка соответствия лабораторного смещения	Если $ \Theta_n^* \leq 2S_\Delta$, то лабораторное смещение соответствует требованиям методики анализа

Таблица 3.94. (окончание)

Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с показателями качества методики анализа, представленными в любом виде, – один образец для контроля
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.95. Проверка соответствия повторяемости по рабочей пробе и лабораторного смещения с использованием ОК

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия повторяемости результатов анализа по рабочей пробе и лабораторного смещения требованиям методики с использованием образцов для контроля по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия повторяемости и лабораторного смещения
Предварительная проверка процедуры	<p>Если число параллельных определений рабочей пробы меньше 16, то дальнейший расчет останавливают.</p> <p>Если $\Delta_c > \Delta_n$, то расчет останавливают. Здесь Δ_c – погрешность аттестованного значения образца для контроля; Δ_n – характеристика погрешности методики анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.</p> <p>Если число параллельных определений образца для контроля (n_1) меньше, чем $[(\sigma_{rl}/0,2)\sigma_R]^2$, то дальнейший расчет останавливают. Здесь σ_r – СКО повторяемости методики; σ_R – СКО воспроизводимости методики; σ_r, σ_R соответствуют аттестованному значению образца для контроля</p>
Расчет результата СКО повторяемости	<p>Рассчитывают СКО результатов параллельных определений:</p> $S_{rl} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{i,p} - X_{cp,p})^2}{n_p - 1}},$ <p>где $X_{i,p}$ – результат параллельного определения; $X_{cp,p}$ – среднеарифметический результат параллельных определений рабочей пробы; n_p – число параллельных определений рабочей пробы</p>
Проверка соответствия повторяемости	$S_{rl} \leq K_r,$ <p>где K_r – норматив контроля: $K_r = \mu(v) \cdot \sigma_r$, где $\mu(v)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки; $v = n_p - 1$</p>

Таблица 3.95. (окончание)

Расчет лабораторного смещения	<p>Рассчитывают:</p> <ul style="list-style-type: none"> оценку лабораторного смещения $\Theta_{\text{л}}^* = (X_{\text{ср,ок}} - C),$ где C – аттестованное значение образца для контроля; $X_{\text{ср,ок}}$ – среднее значение результатов параллельных определений образца для контроля; оценку СКО погрешности лабораторного смещения $S_{\Delta} = \sqrt{\sigma_{\Delta}^2 - \sigma_r^2 / n + S_w^2 / n_1},$ где σ_{Δ} – СКО погрешности методики анализа; n – число параллельных определений по методике; n_1 – число параллельных определений аттестованной характеристики образца для контроля; S_w – СКО повторяемости результатов параллельных определений образца для контроля: $S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{ок}} - X_{\text{ср,ок}})^2}{n_1 - 1}}$ ($X_{i,\text{ок}}$ – результат параллельного определения аттестованной характеристики образца для контроля). Если в методике $\sigma_{\Delta} = 0$, то расчет ведут по формуле $S_{\Delta} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 / n + S_w^2 / n_1},$ где σ_R – СКО воспроизводимости методики анализа
Проверка соответствия лабораторного смещения	Если $ \Theta_{\text{л}}^* \leq 2S_{\Delta}$, то лабораторное смещение соответствует требованиям методики анализа
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с показателями качества методики анализа, представленными в любом виде, – один образец для контроля
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.96. Проверка соответствия повторяемости и лабораторного смещения с использованием метода добавок

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия повторяемости результатов анализа и лабораторного смещения требованиям методики с использованием метода добавок по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия лабораторного смещения

Таблица 3.96. (продолжение)

Предварительная проверка процедуры	<p>Если число параллельных определений пробы для контроля повторяемости меньше 16, то дальнейший расчет останавливают. Если $C_d \leq 4\sigma_\Delta$, то расчет останавливают. Здесь C_d – значение добавки; σ_Δ – СКО погрешности методики анализа.</p> <p>Если число параллельных определений рабочей пробы и пробы с добавкой (n_1) меньше, чем $[(\sigma_{\text{вп}}/0,2)\sigma_R]^2$, то дальнейший расчет останавливают. Здесь σ_r – СКО повторяемости методики; σ_R – СКО воспроизводимости методики</p>
Расчет результата СКО повторяемости	<p>Рассчитывают СКО результатов параллельных определений</p> $S_{r,l} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{i,p} - X_{\text{ср},p})^2}{n_p - 1}},$ <p>где $X_{i,p}$ – результат параллельного определения; $X_{\text{ср},p}$ – среднеарифметический результат параллельных определений пробы; n_p – число параллельных определений пробы</p>
Проверка соответствия повторяемости	$S_{\text{пл}} \leq K_r,$ <p>где K_r – норматив контроля: $K_r = \mu(v) \cdot \sigma_r$ ($\mu(v)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки; $v = n_p - 1$)</p>
Расчет лабораторного смещения	<p>Рассчитывают:</p> <ul style="list-style-type: none"> оценку лабораторного смещения $\Theta_d^* = (X_d - X_{\text{пр}} - C_d),$ <p>где X_d – средний результат параллельных определений рабочей пробы с добавкой; $X_{\text{пр}}$ – средний результат параллельных определений рабочей пробы;</p> <ul style="list-style-type: none"> оценку СКО погрешности лабораторного смещения $S_\Delta = \sqrt{\sigma_\Delta^2 - \sigma_r^2 / n + S_w^2 / n_1 + S_{w,d}^2 / n_1},$ <p>где σ_Δ – СКО погрешности методики анализа; n – число параллельных определений по методике; n_1 – число параллельных определений рабочей пробы и пробы с добавкой; S_w – СКО повторяемости результатов параллельных определений рабочей пробы; $S_{w,d}$ – СКО повторяемости результатов параллельных определений пробы с добавкой;</p> $S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{i,\text{пр}} - X_{\text{пр}})^2}{n_1 - 1}},$ <p>где $X_{i,\text{пр}}$ – результат параллельного определения рабочей пробы;</p> $S_{w,d} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{i,d} - X_d)^2}{n_1 - 1}},$ <p>где $X_{i,d}$ – результат параллельного определения пробы с добавкой.</p> <p>Если в методике $\sigma_\Delta = 0$, то расчет ведут по формуле</p> $S_\Delta = \sqrt{\sigma_R^2 + S_w^2 / n_1 + S_{w,d}^2 / n_1},$ <p>где σ_R – СКО воспроизводимости методики анализа</p>

Таблица 3.96. (окончание)

Проверка соответствия лабораторного смещения	Если $ \Theta_{\text{л}}^* \leq 2S_{\Delta}$, то лабораторное смещение соответствует требованиям методики анализа
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с постоянными показателями качества в выбранном поддиапазоне методики анализа – одна проба на повторяемость, на смещение две пробы: одна рабочая проба и одна проба с добавкой
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.97. Проверка соответствия повторяемости с использованием одной рабочей пробы

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям методики с использованием одной однородной рабочей пробы по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия повторяемости
Предварительная проверка процедуры	Если число параллельных определений рабочей пробы меньше 16, то дальнейший расчет останавливают
Расчет результата СКО повторяемости	<p>Рассчитывают СКО результатов параллельных определений</p> $S_{rл} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X_{\text{ср}})^2}{N-1}},$ <p>где X_i – результат параллельного определения; $X_{\text{ср}}$ – среднеарифметический результат параллельных определений рабочей пробы; N – число результатов параллельных определений рабочей пробы</p>
Проверка соответствия повторяемости	$S_{rл} \leq K_r,$ <p>где K_r – норматив контроля: $K_r = \mu(v) \cdot \sigma_r$ ($\mu(v)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки; $v = N-1$; σ_r – СКО повторяемости методики, соответствующее $X_{\text{ср}}$)</p>
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с показателем повторяемости, представленным в любом виде, – один образец для контроля
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.98. Проверка соответствия повторяемости с использованием нескольких рабочих проб

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия повторяемости результатов анализа требованиям методики с использованием нескольких рабочих проб по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия повторяемости
Предварительная проверка процедуры	Если число параллельных определений $M(n'-1)$ меньше 15, то дальнейший расчет останавливают. Здесь M – число рабочих проб; n' – число определений в m -й пробе
Расчет результата СКО повторяемости	<p>Рассчитывают СКО результатов параллельных определений</p> $S_{rл} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n'} (X_{m,i} - X_{m,ср})^2}{M(n'-1)}},$ <p>где $X_{m,i}$ – результат параллельного определения в m-й пробе; $X_{m,ср}$ – среднеарифметический результат m-й пробы</p>
Проверка соответствия повторяемости	$S_{rл} \leq K_r,$ <p>где K_r – норматив контроля: $K_r = \mu(v) \cdot \sigma_r$, ($\mu(v)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки; $v = M(n'-1)$; σ_r – СКО повторяемости методики, соответствующее $X_{ср}$)</p>
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с постоянным значением показателя повторяемости – несколько рабочих проб в одном поддиапазоне методики анализа
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.99. Проверка соответствия лабораторного смещения с использованием ОК

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям методики с использованием образцов для контроля по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия лабораторного смещения
Предварительная проверка процедуры	<p>Если $\Delta_c > \Delta_d$, то расчет останавливают. Здесь Δ_c – погрешность аттестованного значения образца для контроля; Δ_d – характеристика погрешности методики анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.</p> <p>Если число параллельных определений образца для контроля (n_1) меньше, чем $[(\sigma_r/0,2)\sigma_R]^2$, то дальнейший расчет останавливают. Здесь σ_r – СКО повторяемости методики; σ_R – СКО воспроизводимости методики; σ_r, σ_R соответствуют аттестованному значению образца для контроля</p>
Расчет лабораторного смещения	<p>Рассчитывают:</p> <ul style="list-style-type: none"> оценку лабораторного смещения $\Theta_d^* = X_{\text{ср,ок}} - C,$ где C – аттестованное значение образца для контроля; $X_{\text{ср,ок}}$ – среднее значение результатов параллельных определений образца для контроля; оценку СКО погрешности лабораторного смещения $S_\Delta = \sqrt{\sigma_\Delta^2 - \sigma_r^2 / n + S_w^2 / n_1},$ где σ_Δ – СКО погрешности методики анализа; n – число параллельных определений по методике; n_1 – число параллельных определений аттестованной характеристики образца для контроля; S_w – СКО повторяемости результатов параллельных определений образца для контроля: $S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{i,\text{ок}} - X_{\text{ср,ок}})^2}{n_1 - 1}},$ $X_{i,\text{ок}}$ – результат параллельного определения аттестованной характеристики образца для контроля. <p>Если в методике $\sigma_\Delta = 0$, то расчет ведут по формуле $S_\Delta = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 / n + S_w^2 / n_1},$ где σ_R – СКО воспроизводимости методики анализа</p>
Проверка соответствия лабораторного смещения	Если $ \Theta_d^* \leq 2S_\Delta$, то лабораторное смещение соответствует требованиям методики анализа
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с показателями качества методики анализа, представленными в любом виде, – один образец для контроля
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.100. Проверка соответствия лабораторного смещения с использованием метода добавок

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям методики с использованием метода добавок по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия лабораторного смещения
Предварительная проверка процедуры	<p>Если $C_d \leq 4\sigma_\Delta$, то расчет останавливают. Здесь C_d – значение добавки; σ_Δ – СКО погрешности методики анализа.</p> <p>Если число параллельных определений рабочей пробы и пробы с добавкой (n_1) меньше, чем $[(\sigma_{rл}/0,2)\sigma_R]^2$, то дальнейший расчет останавливают. Здесь σ_r – СКО повторяемости методики; σ_R – СКО воспроизводимости методики</p>
Расчет лабораторного смещения	<p>Рассчитывают:</p> <ul style="list-style-type: none"> оценку лабораторного смещения $\Theta_d^* = X_d - X_{пр} - C_d,$ где X_d – средний результат параллельных определений пробы с добавкой; $X_{пр}$ – средний результат параллельных определений рабочей пробы; оценку СКО погрешности лабораторного смещения $S_\Delta = \sqrt{\sigma_\Delta^2 - \sigma_r^2 / n + S_w^2 / n_1 + S_{w,д}^2 / n_1},$ где σ_Δ – СКО погрешности методики анализа; n – число параллельных определений по методике; n_1 – число параллельных определений рабочей пробы и пробы с добавкой; S_w – СКО повторяемости результатов параллельных определений рабочей пробы, $S_{w,д}$ – СКО повторяемости результатов параллельных определений пробы с добавкой $S_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{i,пр} - X_{пр})^2}{n_1 - 1}},$ $X_{i,пр}$ – результат параллельного определения рабочей пробы; $S_{w,д} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{i,д} - X_d)^2}{n_1 - 1}},$ $X_{i,д}$ – результат параллельного определения пробы с добавкой. Если в методике $\sigma_\Delta = 0$, то расчет ведут по формуле $S_\Delta = \sqrt{\sigma_R^2 + S_w^2 / n_1 + S_{w,д}^2 / n_1},$ где σ_R – СКО воспроизводимости методики анализа
Проверка соответствия лабораторного смещения	Если $ \Theta_d^* \leq 2S_\Delta$, то лабораторное смещение соответствует требованиям методики анализа
Требования к методике. Средства контроля	Для методик анализа с постоянными показателями качества в выбранном поддиапазоне методики анализа – одна рабочая проба и одна проба с добавкой
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне методики анализа
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

Таблица 3.101. Проверка соответствия лабораторного смещения с использованием контрольной методики

Наименование алгоритма и назначение	Проверка соответствия лабораторного смещения требованиям методики с использованием контрольной методики по Р 50.2.060–2008
Вид контроля	Проверка соответствия лабораторного смещения
Предварительная проверка процедуры	<p>Если $\Delta_k > \Delta$, то расчет останавливают. Здесь Δ_k – погрешность контрольной методики; Δ – погрешность контролируемой методики анализа.</p> <p>Если число рабочих проб (n_1) меньше, чем $[(\sigma_{rd}/0,2)\sigma_R]^2$, то дальнейший расчет останавливают. Здесь σ_r – СКО повторяемости методики; σ_R – СКО воспроизводимости методики</p>
Расчет лабораторного смещения	<p>Рассчитывают:</p> <ul style="list-style-type: none"> оценку лабораторного смещения $Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_i - X_{i,k})^2}{n_1}},$ <p>где X_i – результат определения рабочей пробы по контролируемой методике; $X_{i,k}$ – результат определения рабочей пробы по контрольной методике; n_1 – число определений рабочей пробы;</p> оценку СКО погрешности контролируемой методики $S_\Delta = \sqrt{\sigma_\Delta^2 - \sigma_r^2 / n + S_y^2 / n_1},$ <p>где σ_Δ – СКО погрешности контролируемой методики анализа; n – число параллельных определений по контролируемой методике; S_y – СКО, характеризующее разброс результатов, получаемых по контролируемой и контрольной методике:</p> $S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (y_i - Y)^2}{n_1 - 1}}, \quad y_i = X_i - X_{i,k}.$ <p>Если в контролируемой методике $\sigma_\Delta = 0$, то расчет ведут по формуле</p> $S_\Delta = \sqrt{\sigma_R^2 + S_y^2 / n_1},$ <p>где σ_R – СКО воспроизводимости контролируемой методики анализа</p>
Проверка соответствия лабораторного смещения	Если $ Y \leq 2S_\Delta$, то лабораторное смещение соответствует требованиям методики анализа
Требования к методике. Средства контроля	Для контролируемой методики анализа с постоянными показателями качества в выбранном поддиапазоне – n_1 рабочих проб. Показатели качества контрольной методики анализа должны быть постоянными в поддиапазоне. Характеристика погрешности контрольной методики должна быть незначима на фоне погрешности контролируемой методики
Требования к эксперименту	Все результаты анализа должны лежать в одном поддиапазоне как для контролируемой, так и для контрольной методики
Операции после обработки серии	Не предусмотрены

3.4. Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения

Таблица 3.102. Проверка пригодности реактивов к применению с использованием ОК

Наименование алгоритма и назначение	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения к применению способом внутрилабораторного контроля точности измерений с применением образцов для контроля по РМГ 59–2003 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_{\text{пр}} - C $, где $X_{\text{пр}}$ – результат контрольного измерения; C – аттестованное значение образца для контроля
Оценка контрольной процедуры	$K_k \leq K$, где K – норматив контроля: $K = \Delta_n$ (Δ_n – абсолютное значение характеристики погрешности результата анализа лаборатории, соответствующей аттестованному значению образца для контроля)
Рекомендуемое число контрольных процедур в серии	3
Оценка серии	При обработке серии выполняют следующую проверку: 1. Если каждый результат контрольной процедуры в серии удовлетворительный, результат обработки серии также признают удовлетворительным, а реактив – пригодным к применению. 2. Если число неудовлетворительных результатов контрольных процедур равно или больше числа удовлетворительных результатов контрольных процедур внутри одной серии, то в этом случае результаты обработки серии считаются неудовлетворительными, а реактив – непригодным к применению. 3. Если число неудовлетворительных результатов контрольных процедур меньше числа удовлетворительных результатов контрольных процедур серии, то следует повторить эксперименты внутри этой серии. В этой же серии выполняют дополнительные контрольные процедуры и если среди новых процедур хотя бы один результат контрольной процедуры будет неудовлетворительным, то и серию признают неудовлетворительной, а реактив – непригодным
Средства контроля	Стандартные образцы или аттестованные смеси с разными аттестованными значениями в диапазоне применимости методики анализа
Требования к эксперименту	Результаты серии контрольных измерений должны принадлежать диапазону применимости методики анализа
Операции после обработки серии	Назначение нового срока хранения или отказ от данного реактива

Таблица 3.103. Проверка пригодности реактивов к применению методом добавок

Наименование алгоритма и назначение	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения к применению способом внутрилабораторного контроля точности измерений с применением метода добавок по РМГ 59–2003 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_d - X_{пр} - C_d ,$ <p>где $X_{пр}$ – результат контрольного измерения в рабочей пробе; X_d – результат контрольного измерения в рабочей пробе с добавкой; C_d – добавка</p>
Оценка контрольной процедуры	$K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_d}^2 + \Delta_{X_{пр}}^2}$ ($\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе; Δ_{X_d} – характеристика погрешности результата измерения компонента в пробе с добавкой)</p>
Рекомендуемое число контрольных процедур в серии	3
Средства контроля	Рабочие пробы и пробы с добавкой, соответствующие диапазону применимости методики анализа
Оценка серии	<p>При обработке серии выполняют следующую проверку:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Если каждый результат контрольной процедуры в серии удовлетворительный, результат обработки серии также признают удовлетворительным, а реактив – пригодным к применению. 2. Если число неудовлетворительных результатов контрольных процедур равно (или больше) числу удовлетворительных результатов контрольных процедур внутри одной серии, то в этом случае результаты обработки серии считают неудовлетворительными, а реактив – непригодным к применению. 3. Если число неудовлетворительных результатов контрольных процедур меньше числа удовлетворительных результатов контрольных процедур серии, то следует повторить эксперименты внутри этой серии. В этой же серии выполняют дополнительные контрольные процедуры, и если среди новых процедур, хотя бы один результат контрольной процедуры будет неудовлетворительным, то и серию признают неудовлетворительной, а реактив – непригодным к применению
Требования к эксперименту	Результаты серии контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа
Операции после обработки серии	Назначение нового срока хранения или отказ от данного реактива

Таблица 3.104. Проверка пригодности реактивов к применению с использованием контрольной методики

Наименование алгоритма и назначение	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения к применению способом внутрилабораторного контроля точности измерений с применением контрольной методики по РМГ 59–2003 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения
Расчет результата контрольной процедуры	$K_k = X_k - X_{пр} ,$ <p>где $X_{пр}$ – результат определения показателя в пробе, полученного по исследуемой методике анализа с использованием проверяемого реактива; X_k – результат определения показателя, полученного по контрольной методике</p>
Оценка контрольной процедуры	$K_k \leq K,$ <p>где K – норматив контроля: $K = \sqrt{\Delta_{X_{пр}}^2 + \Delta_{X_k}^2}$ ($\Delta_{X_{пр}}$ – характеристика погрешности результата измерений рабочей пробы по исследуемой методике; Δ_{X_k} – характеристика погрешности результата измерений определяемого показателя по контрольной методике)</p>
Рекомендуемое число контрольных процедур в серии	3
Средства контроля	Рабочие пробы, соответствующие диапазонам применимости методик анализа
Оценка серии	<p>При обработке серии выполняют следующую проверку:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Если каждый результат контрольной процедуры в серии удовлетворительный, результат обработки серии также признают удовлетворительным, а реактив – пригодным к применению. 2. Если число неудовлетворительных результатов контрольных процедур равно (или больше) числу удовлетворительных результатов контрольных процедур внутри одной серии, то в этом случае результаты обработки серии считают неудовлетворительными, а реактив – непригодным к применению. 3. Если число неудовлетворительных результатов контрольных процедур меньше числа удовлетворительных результатов контрольных процедур серии, то следует повторить эксперименты внутри этой серии. В этой же серии выполняют дополнительные контрольные процедуры, и если среди новых процедур хотя бы один результат контрольной процедуры будет неудовлетворительным, то и серия признается неудовлетворительной, а реактив – непригодным
Требования к методикам	Характеристика погрешности измерений контрольной методики не должна превышать характеристики погрешности измерений контролируемой методики
Требования к эксперименту	Результаты серии контрольных измерений должны находиться в диапазонах применимости обеих методик анализа
Операции после обработки серии	Назначение нового срока хранения или отказ от реактива

Таблица 3.105. Проверка пригодности реактивов к применению с ОК по U -критерию

Наименование алгоритма и назначение	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения к применению способом специально спланированной экспериментальной проверки по U -критерию на основе ПНД Ф 12.10.1–2000 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения
Расчет результата контрольной процедуры	Отклонение результата анализа от аттестованного значения образца для контроля: $\Delta = X_{\text{пр}} - C,$ где $X_{\text{пр}}$ – результат анализа; C – аттестованное значение образца для контроля
Средства контроля	Образец для контроля с одним аттестованным значением
Оценка серии	Если $U_{\text{расч}} \leq U_{0,05}$, то систематическая погрешность незначима, результат обработки серии признается удовлетворительным (срок годности реактива продлевается). Если $U_{\text{расч}} > U_{0,05}$, то систематическая погрешность значима, результат обработки серии признается неудовлетворительным (реактив бракуется)
Рекомендуемое число контрольных процедур в серии	Не менее 8
Требования к эксперименту	Результаты серии контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа
Операции после обработки серии	Назначение нового срока хранения или отказ от данного реактива

Таблица 3.106. Проверка пригодности реактивов к применению с ОК по критерию t'

Наименование алгоритма и назначение	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения к применению способом специально спланированной экспериментальной проверки по непараметрическому критерию t' на основе ПНД Ф 12.10.1–2000 (в единицах определяемых содержаний)
Вид контроля	Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения
Расчет результата контрольной процедуры	Отклонение результата анализа от аттестованного значения образца для контроля $\Delta = X_{\text{пр}} - C,$ где $X_{\text{пр}}$ – результат анализа; C – аттестованное значение образца для контроля
Средства контроля	Образцы для контроля или аттестованные смеси с разным аттестованным значением
Оценка серии	Если $t'_{\text{расч}} \leq t'_{0,05}(k)$, то систематическое отклонение незначимо и результаты обработки серии удовлетворительные (срок годности реактива продлевается). Если $t'_{\text{расч}} > t'_{0,05}(k)$, то систематическое отклонение значимо и результаты обработки серии неудовлетворительные (реактив заменяют)
Рекомендуемое число контрольных процедур в серии	Не менее 4
Требования к эксперименту	Результаты серии контрольных измерений должны находиться в диапазоне применимости методики анализа
Операции после обработки серии	Назначение нового срока хранения или отказ от данного реактива

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вопросы и ответы по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа

Вопрос 1. В методике дан один алгоритм контроля погрешности. Может ли лаборатория использовать другой алгоритм? На какие документы должна ссылаться при этом лаборатория, чтобы оправдать свою самостоятельность?

Ответ. Алгоритмы контроля качества выполнения анализов аккредитованная лаборатория вправе выбирать самостоятельно исходя из экономической целесообразности и возможностей. Алгоритмы, которые отличаются от алгоритмов, приведенных в методике измерений, должны быть описаны в «Руководстве по качеству» или другом документе аккредитованной лаборатории. Если используемый алгоритм соответствует РМГ 76–2004 или ГОСТ Р ИСО 5725–2002, то в «Руководстве по качеству» можно ссылаться на соответствующие разделы указанных документов.

Вопрос 2. Если методика измерений не аттестована, т. е. нет приспанных характеристик погрешности, то лаборатория должна провести специально спланированный эксперимент по оценке показателей качества результатов анализа, так как не может проводить контроль характеристик погрешности. Эта процедура обязательна?

Ответ. Правила аккредитации аналитических лабораторий (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 февраля 2009 г. № 163), Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102 ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (в ред. от 18 июля 2011 г. № 242 ФЗ), ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006, ГОСТ Р 8.563–2009 определяют, что в аккредитованной лаборатории должны использоваться только стандартизованные или аттестованные методики измерений. Лаборатории или метрологическая служба организации может разработать методику измерений, оценить ее метрологические характеристики, однако аттестацию методики измерений может проводить только юридическое лицо, аккредитованное на право аттестации методик измерений в установленном порядке.

Если в стандартизованной методике измерений (например, ГОСТ) отсутствуют приспанные характеристики погрешности, то лаборатория вправе оценить их исходя из изложенных в данном документе каких-то нормативов контроля (например, контроля сходимости или др.) по алгоритмам, рекомендуемым РМГ 76–2004 или другими документами. Результаты оценивания должны быть оформлены протоколом или актом. При использовании

таких методик измерений необходимо проводить контроль стабильности, чтобы подтвердить или скорректировать характеристики погрешности.

Вопрос 3. Если в методике измерений не заданы алгоритмы контроля, а характеристики погрешности даны, то лаборатория проводит контроль показателей качества результатов анализа. Чем нужно руководствоваться при выборе алгоритма контроля?

Ответ. Выбор алгоритма контроля качества выполнения анализов (при его отсутствии в документе на методику анализа) проводится самой лабораторией исходя из экономической эффективности, целесообразности и наличия имеющихся средств контроля. Если в лаборатории имеются в наличии стандартные образцы проб анализируемых объектов (например, ГСО крупы манной, ГСО сухого молока, ГСО кофе, ГСО фарша мясного, ГСО почв, ГСО природной воды) или лаборатория имеет возможность приобрести или приготовить такие образцы для контроля, то их использование позволяет планировать и проводить в лаборатории не только контроль повторяемости и контроль промежуточной прецизионности, но и контроль точности. При достаточном количестве или объеме таких образцов для контроля можно проводить контроль стабильности с построением контрольных карт Шухарта (карта повторяемости, карта внутрилабораторной прецизионности, карта точности с использованием образца для контроля).

Такую же работу можно планировать в лаборатории, если есть возможность самим приготовить образцы для контроля с аттестованным содержанием определяемого компонента. Такие образцы, как правило, готовят на матрице реальных объектов (например, хлеб, сухое молоко и т. д.), в которых предварительно показано отсутствие определяемого компонента (например, мышьяка), с добавлением точно известного количества (концентрации) этого компонента из государственного стандартного образца или аттестованной смеси определяемого компонента.

Если в анализируемой пробе содержится определяемый компонент (например, цинк или медь в пищевых продуктах), то предпочтительнее для контроля точности использовать метод добавок.

Если содержание определяемого компонента в пробе велико, т. е. находится вблизи верхней границы определяемых содержаний (например, при анализе сточных вод), то для контроля точности результатов анализа предпочтительнее использовать метод разбавления или метод разбавления с добавкой.

Если в лаборатории нет возможности использовать названные выше образцы для контроля точности, то лаборатория может планировать только контроль повторяемости и контроль внутрилабораторной прецизионности с использованием реальных рабочих проб.

Согласно РМГ 76–2004 контроль стабильности можно проводить по разным алгоритмам:

- построение контрольных карт;
- ВСК по АП;
- ПППА.

Выбор этих алгоритмов определяется самой лабораторией исходя из возможностей.

Например, для контрольных карт необходимо иметь 30 результатов контрольных процедур, а для ПППА – всего 6 или 7; ВСК по АП можно проводить для подведения итогов работы лаборатории за определенный период (1 год, 3 года, 5 лет и т. д.). Построение контрольных карт кумулятивных сумм целесообразно только в том случае, если есть необходимость выявления систематической погрешности на самой ранней стадии. Как правило, в аналитических лабораториях планируется построение контрольных карт Шухарта.

На первом этапе планирования работ по контролю стабильности лучше использовать следующие алгоритмы с построением контрольных карт:

- контроль повторяемости;
- контроль промежуточной прецизионности.

Контроль точности зависит от алгоритма. Его можно проводить либо по ПППА, либо с построением карт.

Вопрос 4. Как вести контроль по атмосферному воздуху и воздуху рабочей зоны, если на него нет нормативного документа?

Ответ. Атмосферный воздух и воздух рабочей зоны относится к нестабильным и невоспроизводимым объектам анализа. Приготовление образцов для контроля таких объектов затруднено. Методики анализа таких объектов часто не содержат указаний о проведении параллельных определений, следовательно, нет необходимости проведения контроля повторяемости. Можно планировать контроль промежуточной прецизионности с использованием незначительно отличающихся реальных рабочих проб.

Можно также проводить контроль стабильности градуировочного графика, который гарантирует только качество этапа измерения аналитического сигнала, но не отвечает за этапы отбора и предварительной подготовки проб.

При отсутствии нормативных документов по контролю качества результатов анализа аккредитованная лаборатория обязана прописать все алгоритмы контроля в «Руководстве по качеству».

Вопрос 5. Можно ли для организации внутрилабораторного контроля для методик с постоянными абсолютными значениями характеристик погрешности в поддиапазонах концентраций использовать несколько образцов для контроля с разными аттестованными значениями?

Ответ. Если в методике диапазон определяемых концентраций разбит на поддиапазоны, то в каждом поддиапазоне приписанные характеристики погрешности или ее составляющие имеют различные значения (либо в абсолютных, либо в относительных величинах). Если необходимо рассчитать для каждого поддиапазона показатели качества результатов анализа, то на каждый поддиапазон необходимо организовать отдельную серию контрольных процедур с одним или несколькими образцами для контроля в поддиапазоне. Если необходимо контролировать стабильность

результатов анализа во всем диапазоне измерений, то можно использовать образцы для контроля в разных поддиапазонах, при этом использовать алгоритм в приведенных величинах.

В случае если абсолютная погрешность одинакова в каких-либо поддиапазонах, то для построения контрольной карты Шухарта (карты точности) в единицах определяемых содержаний можно использовать несколько образцов для контроля с различными аттестованными значениями содержаний, поскольку результат всех контрольных процедур $K_k = |X_{пр} - C|$ сравнивают с одним и тем же нормативом $K = \Delta_n$, одинаковым для используемых образцов для контроля.

Вопрос 6. Как правильно организовать внутрилабораторный контроль, если результаты контрольных измерений рабочей пробы находятся в пределах диапазона измерения методики, а проба с добавкой или разбавленная проба выходит за пределы диапазона измерений методики?

Ответ. Серия экспериментов по результатам анализов в контрольных процедурах должна быть спланирована так, чтобы результаты попали в выбранный поддиапазон концентраций. Результат анализа, который находится за пределами поддиапазона, должен быть отброшен или использован в другой серии.

Если результат анализа пробы с добавкой выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, то лучше использовать другой алгоритм (например, метод разбавления или метод разбавления с добавкой) для контроля точности результатов анализа. В единичном случае (при оперативном контроле), если эксперимент уже проведен и результат контрольного определения уже получен, то норматив контроля можно рассчитать, если принять, что погрешность результата пробы с добавкой в относительных величинах равна погрешности для максимальной концентрации компонента, определяемой по данной методике.

Если результат разбавленной пробы выходит за нижнюю границу диапазона определяемых концентраций, то у пользователей методики измерений должна быть полная уверенность, что по этой методике можно получить результат меньше нижней границы диапазона концентраций. Если разработчик методики измерений такой гарантии не дал, то в этом случае лучше использовать алгоритм контроля точности по методу добавок. Для единичного случая (при оперативном контроле) можно принять, что погрешность результата разбавленной пробы равна погрешности в нижней точке диапазона определяемых по методике концентраций в относительных процентах.

Нормативные документы*

Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ (в ред. от 18 июня 2011 г. № 242-ФЗ) «Об обеспечении единства измерений».

Федеральный закон от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании».

ГОСТ 8.009–84 Государственная система обеспечения единства измерений. Нормируемые метрологические характеристики средств измерения (переиздание 2001 г.).

ГОСТ 8.100–73 Государственная система обеспечения единства измерений. Меры вместимости стеклянные образцовые. Методы и средства поверки.

ГОСТ 8.207–76 Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

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

ГОСТ 8.401–80 Государственная система обеспечения единства измерений. Классы точности средств измерения.

ГОСТ 8.531–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

ГОСТ 8.532–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок работ.

ГОСТ 8.556–91 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке.

ГОСТ 16493–70 Качество продукции. Статистический приемочный контроль по альтернативному признаку. Случай не допустимости дефектных изделий в выборке.

ГОСТ 16504–81 Система государственных испытаний. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения.

ГОСТ 18321–73 Статистический контроль качества. Методы случайного отбора выборок штучной продукции.

ГОСТ 24660–81 Статистический приемочный контроль по альтернативному признаку на основе экономических показателей результатов наблюдений. Основные положения.

ГОСТ 27384–2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ Р 1.12–2004 Стандартизация в Российской Федерации. Термины и определения.

* По состоянию на декабрь 2011 г.

ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.

ГОСТ Р 8.568–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения.

ГОСТ Р 50779.0–95 Статистические методы. Основные положения.

ГОСТ Р 50779.10–2000 (ИСО 3534.1–93) Вероятность и основы статистики. Термины и определения.

ГОСТ Р 50779.11–2000 (ИСО 3534.2–93) Статистические методы. Статистическое управление качеством. Термины и определения.

ГОСТ Р 50779.21–2004 Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Часть 1. Нормальное распределение.

ГОСТ Р 50779.30–95 Статистические методы. Приемочный контроль качества. Общие требования.

ГОСТ Р 50779.40–96 (ИСО 7873–93) Статистические методы. Контрольные карты. Общее руководство и введение.

ГОСТ Р 50779.41–96 (ИСО 7873–93) Статистические методы. Контрольные карты для арифметического среднего с предупреждающими границами.

ГОСТ Р 50779.42–99 (ИСО 8258–91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта.

ГОСТ Р 50779.43–99 (ИСО 7966–93) Статистические методы. Приемочные контрольные карты.

ГОСТ Р 50779.44–2001 Статистические методы. Показатели возможностей процессов. Основные методы расчета.

ГОСТ Р 50779.45–2002 Статистические методы. Контрольные карты кумулятивных сумм. Основные положения.

ГОСТ Р 50779.50–95 Статистические методы. Приемочный контроль качества по количественному признаку. Общие требования.

ГОСТ Р 50779.51–95 Статистические методы. Непрерывный приемочный контроль качества по альтернативному признаку.

ГОСТ Р 50779.52–95 Статистические методы. Приемочный контроль качества по альтернативному признаку.

ГОСТ Р 50779.53–98 Статистические методы. Приемочный контроль качества по количественному признаку для нормального закона распределения. Часть 1. Стандартное отклонение известно.

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.

ГОСТ Р ИСО 2859-10–2008 Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по альтернативному признаку. Часть 10. Введения в стандарты серии ГОСТ Р ИСО 2859.

ГОСТ Р 50779.72–99 (ИСО 2859.2–85) Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по альтернативному признаку. Часть 2. Планы выборочного контроля отдельных партий на основе приемлемого уровня качества AQL.

ГОСТ Р 50779.73–99 (ИСО 2859.3–91) Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по альтернативному признаку. Часть 3. Планы выборочного контроля с пропуском партий.

ГОСТ Р ИСО 3951–2007 Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по количественному признаку. Часть 1. Требования к одноступенчатым планам на основе предела приемлемого качества для контроля последовательных партий по единственной характеристике и единственному AQL.

ГОСТ Р 50779.75–99 (ИСО 8422–91) Статистические методы. Последовательные планы выборочного контроля по альтернативному признаку.

ГОСТ Р 50779.76–99 (ИСО 8423–91) Статистические методы. Последовательные планы выборочного контроля по качественному признаку для процесса несоответствующих единиц продукции (стандартное отклонение известно).

ГОСТ Р 50779.77–99 Статистические методы. Планы и процедуры статистического приемочного контроля нештучной продукции.

ГОСТ Р 51232–98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

ГОСТ Р 51309–99 Вода питьевая. Определение элементов атомно-абсорбционным методом.

ГОСТ Р 51672–2000 Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения.

ГОСТ Р 52361–2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

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

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

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

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

ГОСТ Р ИСО 5725-5–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.

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

ГОСТ Р ИСО 16269-7-2004 Статистические методы. Статистическое представление данных. Медиана. Определение точечной оценки и доверительных интервалов.

ГОСТ Р ИСО 5479-2002 Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения.

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

ПМГ 06-2001 Порядок признания результатов испытаний и утверждения типа, поверки, метрологической аттестации средств измерений.

ПМГ 16-96 Государственная система обеспечения единства измерений. Положение о межгосударственном стандартном образце.

ПМГ 26-98 Государственная система обеспечения единства измерений. Регистр межгосударственных стандартных образцов состава вещества и материалов. Общие положения.

ПР 50.2.002-94 Государственный метрологический надзор за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованными методиками выполнения измерений, эталонами единиц величин и соблюдением метрологических правил и норм.

ПР 50.2.005-94 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок лицензирования деятельности по изготовлению, ремонту, продаже и прокату средств измерения.

ПР 50.2.006-94 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения поверки средств измерения.

ПР 50.2.007-94 Государственная система обеспечения единства измерений. Поверительные клейма.

ПР 50.2.104-09 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа.

ПР 50.2.105-09 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений.

ПР 50.2.106-09 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок выдачи свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, установления и измерения срока действия указанных свидетельств и интервала между поверками средств измерений.

ПР 50.2.107-09 Государственная система обеспечения единства измерений. Требования у знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядок их нанесения.

ПР 50.2.012–94 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок аттестации поверителей средств измерений.

ПР 50.2.014–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Правила проведения аккредитации метрологических служб юридических лиц на право поверки средств измерения. Требования к выполнению калибровочных работ.

ПР 50.2.016–94 Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к выполнению калибровочных работ. Общие правила по проведению аккредитации в Российской Федерации.

ПР 50.2.017–95 Государственная система обеспечения единства измерений. Положения о Российской системе калибровки.

ПР РСК 002–95 Государственная система обеспечения единства измерений. Калибровочные клейма.

Р 50.2.005–2000 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологический надзор за выпуском и применением стандартных образцов. Содержание работ при проверках.

Р 50.2.011–2005 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по метрологии ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам) посредством межлабораторных сличений.

Р 50.2.060–2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по метрологии. Внедрение стандартизированных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям.

Р 50.4.006–2002 Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательной лаборатории.

Р 50.4.003–2000 Инспекционный контроль за деятельностью в Системе сертификации ГОСТ Р аккредитованных испытательных лабораторий.

Р 50.4.004–2000 Аккредитация испытательных лабораторий пищевых продуктов и продовольственного сырья.

РД 50-674–88 Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения.

РМГ 17–96 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок планирования работ по сотрудничеству в области создания и применения стандартных образцов состава, свойств вещества и материалов.

РМГ 27–99 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения и содержания работ при проведении метрологической экспертизы технической документации на государственные стандартные образцы.

РМГ 29–99 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Термины и определения.

РМГ 43–2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Применение Руководства ИСО по выражению неопределенности измерений.

РМГ 54–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов.

РМГ 58–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка качества работы испытательной лаборатории пищевых продуктов и продовольственного сырья. Методика внешнего контроля точности результатов испытаний.

РМГ 59–2003 Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности 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.

РМГ 62–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Обеспечение эффективности измерений при управлении технологическими процессами. Оценивание погрешности измерений при ограниченной исходной информации.

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

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

МИ 1765–87 Оценка характеристики однородности стандартных образцов состава монолитных материалов для метода электронной спектроскопии.

МИ 1967–89 Государственная система обеспечения единства измерений. Выбор методов и средств измерения при разработке методик выполнения измерений. Общие положения.

МИ 1992–98 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения.

МИ 2250–93 Государственная система обеспечения единства измерений. Анализ состояния измерений, контроля и испытаний на предприятии, в организации, объединении. Методика и порядок проведения работы.

МИ 2266–2000 Обеспечение эффективности измерений при управлении технологическими процессами. Создание и использование баз данных о метрологических характеристиках средств измерений.

МИ 2273–93 Области использования средств измерения, подлежащих поверке.

МИ 2283–94 Государственная система обеспечения единства измерений. Обзор состояния метрологического обеспечения по видам измерений. Структура и содержание.

МИ 2304–2008 Метрологический надзор, осуществляемый метрологическими службами юридических лиц. Общие положения».

МИ 2314–08 Кодификатор групп средств измерений.

МИ 2427–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях.

МИ 2441–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Испытания для целей утверждения типа измерительных систем. Общие требования.

МИ 2471–98 Органы государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов. Общие требования.

МИ 2525–99 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по метрологии государственных метрологических центров Госстандарта России. Порядок разработки.

МИ 2608–2000 Государственная система обеспечения единства измерений. Содержание и оформление технической документации на отраслевые стандартные образцы и стандартные образцы предприятий. Общие требования.

МИ 2706–01 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы для проверки анализаторов рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных на основе государственных стандартных образцов состава вещества ионов металла и неметалла. Методика приготовления и аттестация. Методика оценки.

ПНД Ф 12.10.1–2000 Методические рекомендации по проверке качества химических реактивов, используемых при выполнении количественного химического анализа.

Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа: Пер. с англ. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. 2005 – 52 с.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дымов С.Т., Быков З.Н.* Качество продукции и технический контроль производства. – М.; Л.: ОНТИ НКТП, 1935. – 166 с.
2. *Иольсон Л.М.* Заводские химические лаборатории. Проектирование, оборудование, организация. – М.; Л.: Гл. ред. лит. по цв. металлам, 1937. – 315 с.
3. *Виноградов А.В.* Организация заводских лабораторий в химической промышленности. – М.; Л.: Госхимиздат, 1948. – 191 с.
4. *Снесарев К.А., Зараковская А.И., Воробьева М.Т.* Метрологические основы аналитического контроля химических производств. – М.; Л.: Гослесбумиздат, 1960. – 206 с.
5. *Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.Н.* Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1998. – 200 с.
6. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
7. *Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л.* Обеспечение качества результатов химического анализа. – М.: Наука, 1993. – 165 с.
8. *Панева В.И., Макулов Н.А., Короткина О.Б.* Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. – М.: Машиностроение, 1987. – 73 с.
9. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. – М.: Химия, 2001. – 263 с.
10. *Александров Ю.И.* Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе. – СПб.: Изд-во им. Н.И. Новикова, 2003. – 303 с.
11. *Калмановский В.И.* Метрология для химиков. – Нижний Новгород: Изд-во Ю.А. Николаев, 2007. – 132 с.
12. *Пономарева О.Б., Шпакова С.П.* Методическое обеспечение работ по аккредитации аналитических лабораторий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – № 8. – С. 61–65.
13. *Семененко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М.* Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 288 с.
14. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир; АСТ, 2004.
15. Основы аналитической химии: Учебное пособие для ВУЗов / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999. – 497 с.
16. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.

17. Руководство по выражению неопределенности измерения / Пер. с англ. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999.
18. Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: Пер. с англ. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 149 с.
19. *Кадис Р.Л.* Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенность измерений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – № 2. – С. 53–60.
20. *Дворкин В.И., Болдырев И.В.* Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – № 4. – С. 55–61.
21. *Болдырев И.В.* О некоторых распространенных ошибках, допускаемых лабораториями при оформлении протоколов испытаний // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – № 2. – С. 60–64.
22. *Исаев Л.К., Малинский В.Д.* Метрология и стандартизация в сертификации. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 172 с.
23. *Крылова Г.Д.* Основы стандартизации, сертификации, метрологии: Учебник для вузов. – М.: Аудит, ЮНИТИ, 1998. – 479 с.
24. *Гусарова С.Н., Инкин А.С., Белова М.М.* Применение положений стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 в практике испытательных лабораторий // Партнеры и конкуренты. – 2006. – № 1. – С. 9–16.
25. Требования к компетентности лабораторий, осуществляющих аналитический контроль. Раздаточные материалы к семинару-совещанию. – Екатеринбург; Краснодар: ФГУП «УНИИМ»; КубГУ, 2005. – 65 с.
26. Учебное пособие по специальности «Контроль качества результатов анализа в лабораториях аналитического контроля с учетом требований стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 и ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025:2006». – Екатеринбург: Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебная); Уральский филиал, 2008. – 67 с.
27. Метрологическое обеспечение и контроль качества химического анализа: учебное пособие / Н.П. Пикун, А.А. Бакибаев, Г.Б. Слепченко; Национальный исследовательский Томский политехнический университет – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 218 с.
28. *Водбольская Н.А.* Контроль и управление качеством результатов анализа. Методическое пособие. – Челябинск: Изд-во ЧФ ПЭИпк, 2003. – 97 с.
29. *Смагунова А.Н., Шмелева Е.И., Швецов В.А.* Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории: методическое руководство. – Новосибирск: Наука, 2008. – 60 с.
30. *Дворкин В.И.* Внутрилабораторный контроль качества химического анализа и компьютерная программа «QControl» // Партнеры и конкуренты. – 2000. – № 4. – С. 30–39.
31. *Терещенко А.Г., Янин А.М.* Лабораторные информационные системы на отечественном рынке // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2006. – № 7. – С. 12–16.
32. *Терещенко А.Г., Толстихина Т.В., Соколов В.В. и др.* Организация внутрилабораторного контроля качества анализа на базе ЛИС «Химик-аналитик» // Партнеры и конкуренты. – 2004. – № 10. – С. 41–46.

33. *Куцевич И.В.* Специализированное программное обеспечение для автоматизации процедур внутрилабораторного контроля качества результатов количественного химического анализа // Современная лабораторная практика. – 2008. – №3. – С. 37–46.
34. *Терещенко О.В., Терещенко А.Г., Терещенко В.А. и др.* Разработка лабораторной информационно-управляющей системы // Известия ТПУ. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 168–172.
35. Всероссийская школа-семинар «Лабораторные информационные системы: их роль в обеспечении требований стандартов и контроля качества измерений»: сборник трудов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 167 с.
36. *Андрющенко Р.А., Юрдик А.В.* Лабораторная информационная система контроля качества STARLIMS // Современная лабораторная практика. – 2008. – № 2. – С. 29–31.
37. *Терещенко А.Г., Толстихина Т.В., Терещенко О.В.* Автоматизация внутрилабораторного контроля на базе ЛИС «Химик-аналитик» // Законодательная и прикладная метрология. – 2007. – № 2. – С. 34–41.
38. *Щелканов С.В., Терещенко А.Г., Юнак А.Л. и др.* Концептуальная модель конструктора алгоритмов внутрилабораторного контроля качества результатов анализа // Автоматизация в промышленности. – 2010. – № 5. – С. 63–65.
39. *Щелканов С.В., Терещенко А.Г., Григорьев В.П., Вылегжанин О.Н.* Разработка конструктора и интерпретатора алгоритмов внутрилабораторного контроля качества результатов анализа // Известия ТПУ. – 2010. – Т. 316. – № 5. – С. 162–168.
40. *Терещенко А.Г., Терещенко В.А.* Переход лабораторий на электронные документы при внедрении лабораторно-информационных систем // Партнеры и конкуренты. – 2006. – № 3. – С. 42–45.
41. *Мазгалин С.В., Теплоухов М.В., Сучкова Ю.М.* Внедрение на предприятии ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК // Всероссийская школа-семинар. «Лабораторные информационные системы: их роль в обеспечении требований стандартов и контроля качества измерений»: сборник трудов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – С. 42–44.
42. *Терещенко А.Г.* Новый специфический тревожный признак при анализе карт Шухарта // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 12. – С. 61.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	7

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО КАЧЕСТВО	9
1.1. Проблема качества химического анализа и компетентности лаборатории.	9
1.2. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа	13
1.3. Количественный химический анализ и аналитический контроль	19
1.3.1. Основные термины и определения	19
1.3.2. Особенности количественного химического анализа	22
1.4. Метрологические характеристики в аналитическом контроле	23
1.4.1. Основные термины и определения	23
1.4.2. Погрешность и неопределенность результатов измерений и причины их возникновения	25
1.4.3. Характеристики погрешности методики	29
1.4.4. Характеристики погрешности результатов анализа	33
1.5. Результаты количественного химического анализа	36
1.5.1. Получение результатов анализа	36
1.5.2. Оценка приемлемости результатов анализа	37
1.5.3. Представление результатов анализа	39
1.5.4. Лабораторные журналы.	41
1.6. Качество результатов анализа	46
1.6.1. Качество и обеспечение качества результатов анализа	46
1.6.2. Контроль и управление качеством результатов анализа	48
1.6.3. Организация внутренних проверок и внутрилабораторного контроля.	51
1.6.4. Оперативный контроль процедуры анализа	53
1.7. Контроль стабильности результатов анализа	59
1.7.1. Основные формы контроля стабильности результатов анализа	59
1.7.2. Серия результатов анализа контрольных процедур, ее элементы и выбор алгоритмов контроля стабильности	60
1.7.3. Контрольные карты Шухарта	68

1.7.4. Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа	89
1.7.5. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку	91
1.7.6. Организация планирования внутрилабораторного контроля	92

Глава 2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

«ХИМИК-АНАЛИТИК» ДЛЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО

КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ 95

2.1. Общие сведения о лабораторной информационной системе «Химик-аналитик»	95
2.1.1. Общая характеристика ЛИС/ЛИУС «Химик-аналитик»	95
2.1.2. Лабораторная информационная система «Химик-аналитик для внутрилабораторного контроля»	97
2.1.3. Термины в лабораторной информационной системе «Химик-аналитик»	99
2.1.4. Структура лабораторной информационной системы «Химик-аналитик для внутрилабораторного контроля»	102
2.1.5. Защита информации	103
2.1.6. Структура справочников и журналов, участвующих во внутрилабораторном контроле	104
2.2. Планирование отдельной серии контрольных процедур	109
2.2.1. Исходная информация для планирования	109
2.2.2. Разработка плана использования ЛИС при реализации отдельной серии результатов анализа контрольных процедур	110
2.3. Оперативный контроль процедуры анализа с применением образцов для контроля (пример № 1)	113
2.3.1. Исходные данные	113
2.3.2. Использование записей в справочниках.	115
2.3.3. Создание серии контрольных процедур для оперативного контроля	118
2.3.4. Ввод результатов анализа в лабораторный журнал	120
2.3.5. Вставка результатов анализа из лабораторного журнала в журнал «Контрольные процедуры 2.0»	121
2.3.6. Создание контрольной процедуры в журнале «Контрольные процедуры 2.0»	125
2.3.7. Представление результатов оперативного контроля в виде документов лаборатории	126
2.4. Ввод исходных данных в справочники, журналы и построение карты Шухарта для контроля погрешности с использованием образцов для контроля (пример № 2)	127
2.4.1. Исходные данные	127
2.4.2. Справочник «Объекты анализа»	129
2.4.3. Справочник «Методики анализа»	130
2.4.4. Справочники «Цеха» и «Технологические установки»	132
2.4.5. Справочник «Контрольные точки»	133
2.4.6. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0»	134
2.4.7. Справочник «Лаборатории»	137

2.4.8. Работа с лабораторными журналами	137
2.4.9. Журнал «Контрольные процедуры 2.0»	139
2.4.10. Другие варианты обработки результатов анализа примера № 2	146
2.5. Контроль погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (пример № 3)	149
2.5.1. Исходные данные	149
2.5.2. Создание записи для серии контрольных процедур	151
2.5.3. Ввод данных в лабораторные журналы и формирование контрольных процедур	152
2.6. Оценка эффективности лабораторной информационной системы «Химик-аналитик» для внутреннего контроля	153

Глава 3

АЛГОРИТМЫ КОНТРОЛЯ	158
3.1. Порядок представления алгоритмов контроля	158
3.2. Алгоритмы контроля по ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 76–2004	160
3.2.1. Оперативный контроль	160
3.2.2. Контроль стабильности результатов анализа	165
3.2.2.1. Контроль повторяемости	165
3.2.2.2. Контроль внутрилабораторной прецизионности	169
3.2.2.3. Контроль погрешности	179
3.2.2.4. Карты кумулятивных сумм. Карты Шухарта для контроля погрешности с применением контрольных проб	193
3.2.2.5. Контрольные карты для контроля по нескольким показателям качества	197
3.2.2.6. Карты Шухарта для методик с несимметричными границами	258
3.2.2.7. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку	266
3.2.2.8. Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа	273
3.2.3. Оценка показателей качества результатов анализа на основе специально спланированного эксперимента	279
3.3. Подтверждение соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик по Р 50.2.060–2008	282
3.4. Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения	291
ПРИЛОЖЕНИЕ	296
Вопросы и ответы по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа	296
Нормативные документы	300
ЛИТЕРАТУРА	307

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Научное электронное издание

Серия: «Методы в химии»

Терещенко Анатолий Георгиевич

Пикула Нина Павловна

Толстихина Татьяна Викторовна

ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редакторы канд. хим. наук *И. Б. Ковалева, Л. В. Филиппова*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *К. А. Мордовинцев*

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 145×225 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

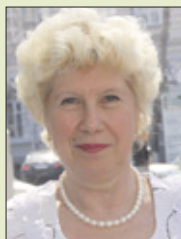
Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>



Терещенко Анатолий Георгиевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией информационных технологий Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета. Окончил химико-технологический факультет Томского политехнического института (1969 г.).

Научные интересы: разработка лабораторной информационно-управляющей системы «Химик-аналитик», гигроскопичность и слёживаемость растворимых веществ, изопиестический метод исследования.



Пикула Нина Павловна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета. Эксперт по аккредитации аналитических лабораторий. Окончила химический факультет Томского государственного университета (1971 г.).

Научные интересы: разработка, аттестация и стандартизация инверсионно-вольтамперометрических методик количественного химического анализа для целей экологического мониторинга, контроля качества и безопасности продукции, подтверждения соответствия.



Толстихина Татьяна Викторовна – кандидат технических наук, начальник отдела технического регулирования и метрологического обеспечения ФБУ «Томский ЦСМ», эксперт по аккредитации испытательных лабораторий. Окончила химико-технологический факультет Томского политехнического университета (2003 г.).

Область интересов: разработка алгоритмов реализации метрологических требований документов в лабораторной информационно-управляющей системе «Химик-аналитик», программного обеспечения для расчета градуировочной характеристики средств измерений состава и свойств веществ и материалов.