

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНСТВА
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений

**МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.
ПРОЦЕДУРЫ ПРОВЕРКИ ПРИЕМЛЕМОСТИ
РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА**

МИ 2881-2004

РЕКОМЕНДАЦИЯ

Государственная система обеспечения единства измерений

**МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.
ПРОЦЕДУРЫ ПРОВЕРКИ ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА
МИ 2881-2004**

Редактор *А.И. Авербух*
Технический редактор *В.С. Кутдусова*

ФГУП «УНИИМ»

620000 Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Отпечатано по оригинал-макетам, выполненным в

ООО «СЦ «Ормет»

620000 Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4, оф. 121, тел. (343) 355-46-43

Екатеринбург
2004 г.

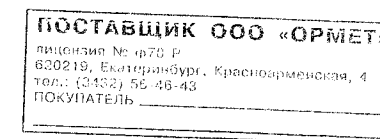
СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА ФГУП «УНИИМ»
Исполнители: Панева В.И., Пономарева О.Б., Авербух А.И.
- 2 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ»
20 июня 2004 г.
- 3 ЗАРЕГИСТРИРОВАНА ФГУП ВНИИМС
21 июня 2004 г.
- 4 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Определения	2
4 Общие положения	4
5 Проверка приемлемости результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости	4
6 Проверка приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости	6
Приложение А Условные обозначения и сокращения, используемые в рекомендации	9
Приложение Б Рекомендации по предотвращению получения неприемлемых результатов единичного анализа в условиях повторяемости	10
Приложение В Примеры проведения проверки приемлемости результатов единичного анализа (результатов анализа)	11
Приложение Г Рекомендации по разрешению противоречий между результатами анализа двух лабораторий	14

Настоящая рекомендация не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и (или) распространена без разрешения ФГУП УНИИМ



РЕКОМЕНДАЦИЯ ПО МЕТРОЛОГИИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ.

МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. МИ 2881 -2004
ПРОЦЕДУРЫ ПРОВЕРКИ ПРИЕМЛЕМОСТИ
РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

1 Область применения

Настоящая рекомендация распространяется на методики количественного химического анализа (далее – методики анализа), аттестованные в соответствии с ГОСТ Р 8.563 с установленными значениями показателей повторяемости и воспроизводимости, и содержит процедуры проверки приемлемости:

- результатов единичного анализа (параллельных определений) рабочих проб, получаемых в условиях повторяемости;
- результатов анализа рабочих проб, получаемых в условиях воспроизводимости.

Положения настоящей рекомендации могут быть применены при разработке методик анализа, Руководства по качеству лаборатории, технических условий, заключения соглашений между предприятиями (лабораториями) и т.д.

Рекомендация разработана на основе и в развитие ГОСТ Р ИСО 5725-6, а также с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-1, МИ 2335, МИ 2336.

Рекомендация не распространяется на результаты анализа (результаты единичного анализа), получаемые для целей контроля качества результатов анализа.

Обозначения и сокращения, используемые в рекомендации, приведены в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ГОСТ Р 8.563-96¹⁾ ГСИ. Методики выполнения измерений
- ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
- ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
- МИ 2335-2003 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
- МИ 2336-2002 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

¹⁾ ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями №1,2, принятыми в мае 2001 г., августе 2002 г. (ИУС 8-2001, 10-2002).

3 Определения

В настоящей рекомендации используют следующие термины с соответствующими определениями с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6, МИ 2336:

3.1 результат единичного анализа (единичного определения): Значение содержания компонента в пробе вещества (материала), полученное при однократной реализации процедуры анализа (МИ 2336).

3.2 результат анализа¹⁾: Среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов единичного анализа (МИ 2336).

Примечание к 3.1 и 3.2 – В НД на методику анализа устанавливают, сколько (один или несколько) результатов единичного анализа (параллельных определений) выполняют, способы их усреднения и представления в качестве результата анализа. В самом простом случае (если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений) результат единичного анализа является собственным результатом анализа.

3.3 приемлемые результаты единичного анализа (результаты анализа): Результаты единичного анализа (результаты анализа), которые допустимо использовать для расчета среднего значения, характеризующего содержание компонента в анализируемой пробе (в идентичных анализируемых пробах).

3.4 проверка приемлемости результатов единичного анализа рабочих проб (параллельных определений), полученных в условиях повторяемости: Процедура сопоставления расхождения между наибольшим и наименьшим из результатов единичного анализа рабочих проб, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений), с допускаемым значением и расчет результата анализа (с учетом результатов сопоставления).

Примечание – В качестве допускаемого значения может быть принят предел повторяемости либо критический диапазон.

3.5 условия повторяемости: Условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.6 проверка приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости: Процедура сопоставления расхождения между двумя результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости в двух лабораториях, с допускаемым значением и расчет на их основе среднего результата анализа (с учетом результатов сопоставления).

Примечание – В качестве допускаемого значения может быть принят предел воспроизводимости либо критическая разность.

3.7 условия воспроизводимости: Условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, разные экземпляры средств измерений одного типа, разные лаборатории) (МИ 2336).

3.8 показатели качества методики анализа – показатель точности, показатель правильности (оценка систематической погрешности методики анализа), показатель повторяемости, показатель воспроизводимости методики анализа: Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа

(результатов единичного анализа)¹⁾, полученного при соблюдении требований и правил аттестованной методики анализа (МИ 2335).

3.9 показатели качества результатов анализа (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории) – показатель точности, показатель правильности (оценка систематической погрешности лаборатории), показатель повторяемости, показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа: Установленные характеристики погрешности и ее составляющих для любого из совокупности результатов анализа (результатов единичного анализа), полученных при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории (МИ 2335).

3.10 показатели повторяемости методики анализа: Среднее квадратическое отклонение повторяемости и предел повторяемости.

3.11 среднее квадратическое отклонение повторяемости, СКО повторяемости: Среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.12 предел повторяемости: Допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим из n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в соответствии с НД на методику анализа (МИ 2336).

Примечания

1 Приведенное в определении предела повторяемости число результатов параллельных определений n регламентировано в НД на методику анализа, как необходимое для получения результата анализа.

2 В ГОСТ Р ИСО 5725-1 термин «предел повторяемости» приведен для $n=2$. Учитывая специфику количественного химического анализа, этот термин использован для числа n , регламентированного в НД на методику анализа.

3.13 критический диапазон: Допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим из $n + m$ результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости.

Примечание – $m \geq 1$.

3.14 показатели воспроизводимости методики анализа: Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости и предел воспроизводимости.

3.15 среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, СКО воспроизводимости: Среднее квадратическое отклонение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости (ГОСТ Р ИСО 5725-1).

3.16 предел воспроизводимости: Допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в соответствии с НД на методику анализа в условиях воспроизводимости (МИ 2336).

3.17 критическая разность: Допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях в условиях воспроизводимости.

Примечание – Критическая разность является пределом воспроизводимости, если представленные каждой из лабораторий результаты анализа получены в точном соответствии с НД на методику анализа (как результаты единичного анализа или средние арифметические n результатов единичного анализа).

¹⁾ Результат анализа представляет собой среднее n результатов измерений (по ГОСТ Р ИСО 5725), полученных в условиях повторяемости при фиксированном значении n .

¹⁾ Используют для показателя повторяемости

4 Общие положения

4.1 Целью проверки приемлемости результатов единичного анализа полученных в условиях повторяемости, является возможность их использования для расчета результата анализа.

4.2 Целью проверки приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, является возможность принятия решения (например, согласно контракту) о получении среднего результата анализа, характеризующего содержание компонента в анализируемых пробах, на основе результатов анализа, полученных в двух разных лабораториях по одной и той же методике анализа. Такими лабораториями могут быть лаборатории поставщика и потребителя, лаборатории предприятия и контролирующей организации и т.п.

4.3 Результаты анализа (результаты единичного анализа) получают по методикам анализа с установленными значениями СКО и (или) пределов повторяемости и воспроизводимости.

4.4 Процедуры проверки приемлемости результатов единичного анализа определяют при разработке НД на методику анализа с учетом стоимости, трудоемкости, длительности анализа и приводят в НД на методику анализа.

4.5 Если НД на методику анализа предусмотрено проведение параллельных определений, то проверку приемлемости результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, осуществляют при получении каждого результата анализа рабочих проб.

4.6 Процедуры проверки приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, могут быть приведены в НД на методику анализа, в соглашения между поставщиком и потребителем и т.п., а также отражены в Руководстве по качеству лаборатории.

4.7 Проверку приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, проводят при наличии соглашения между лабораториями, в котором оговорена процедура разрешения спорных ситуаций и выдачи окончательного результата анализа.

5 Проверка приемлемости результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости

5.1 Процедура проверки приемлемости предусматривает сравнение абсолютного расхождения r_k между наибольшим $X_{\max, n}$ и наименьшим $X_{\min, n}$ из n регламентированных в НД на методику анализа результатов единичного анализа, выполненных для получения результата анализа, с пределом повторяемости r_n .

5.2 Если выполнено условие

$$r_k = X_{\max, n} - X_{\min, n} \leq r_n,$$

то за результат анализа принимают среднее арифметическое \bar{X}_n из n результатов единичного анализа $\{X_i, i = 1, \dots, n\}$:

$$\bar{X}_n = \sum_{i=1}^n X_i / n.$$

Примечание – Если в НД на методику анализа показатель повторяемости методики анализа задан в виде СКО повторяемости, предел повторяемости рассчитывают по формуле

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

где $Q(P; n)$ – коэффициент, зависящий от числа n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, и доверительной вероятности P (значения коэффициентов для принятой вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1);

$n' = n$ (n – число результатов параллельных определений, регламентированных в НД на методику анализа);

σ_r – СКО повторяемости, регламентированное в НД на методику анализа.

Т а б л и ц а 1 – Значения коэффициентов $Q(P; n')$ для принятой вероятности $P = 0,95$

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

5.3 При невыполнении условия 5.2 может быть принято одно из следующих решений:

- отказ от полученных результатов единичного анализа с выяснением (при необходимости) причин получения неприемлемых результатов единичного анализа;

- получение среднего значения результатов единичного анализа (результата анализа) с использованием процедур, описанных в 5.4 (в случае, когда отказ от полученных результатов единичного анализа по соображениям коммерческого характера нецелесообразен).

5.4 Получение результата анализа с использованием дополнительных результатов единичного анализа

5.4.1 Дополнительно получают m параллельных определений, при этом:

$m = n$, если процедура получения результатов единичного анализа не является дорогостоящей (с учетом трудоемкости, длительности, стоимости анализа);

$m = 1$, если процедура является дорогостоящей.

5.4.2 За результат анализа принимают среднее арифметическое из $n + m$ результатов единичного анализа при выполнении условия

$$r_k' = X_{\max, n+m} - X_{\min, n+m} \leq CR_{0,95}(n + m),$$

где $X_{\max, n+m}$ – максимальный из $n + m$ результатов единичного анализа;

$X_{\min, n+m}$ – минимальный из $n + m$ результатов единичного анализа;

$CR_{0,95}(n + m)$ – значение критического диапазона для числа результатов единичного анализа $n+m$.

Значение $CR_{0,95}(n + m)$ рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(n + m) = Q(P; n') \cdot \sigma_r,$$

где $n' = n + m$;

σ_r – СКО повторяемости, установленное в НД на методику анализа.

П р и м е ч а н и е – Если в НД на методику анализа показатель повторяемости методики анализа задан в виде предела повторяемости, то СКО повторяемости рассчитывают по формуле

$$\sigma_r = \frac{r_n}{Q(P; n')},$$

где $n' = n$.

5.4.3 При невыполнении условия 5.4.2 за результат анализа может быть принята медиана $\bar{X}_{Med(n+m)}$ из $n + m$ результатов единичного анализа, при этом

$$\bar{X}_{Med(n+m)} = X_i, \text{ где } i = \frac{n + m + 1}{2} \text{ и } n + m - \text{нечетное число,}$$

или

$$\bar{X}_{Med(n+m)} = (X_i + X_{i+1}) / 2, \text{ где } i = \frac{n + m}{2} \text{ и } n + m - \text{четное число,}$$

где $X_1, \dots, X_i, X_{i+1}, \dots, X_{n+m}$ – результаты единичного анализа пробы, упорядоченные по возрастанию их значений ($X_i \leq X_{i+1}$).

П р и м е ч а н и я

1 Медиану $\bar{X}_{Med(n+m)}$ результатов $n+m$ параллельных определений при $m = n$ рассчитывают по формуле

$$\bar{X}_{Med(2n)} = (X_n + X_{n+1}) / 2.$$

2 В случае, если $n > 2$ и анализ относят к категории дорогостоящих, при этом получение дополнительных результатов в условиях повторяемости практически не представляется возможным (например, продолжительность анализа составляет несколько дней), в качестве окончательного результата анализа может быть принята медиана n результатов параллельных определений $\bar{X}_{Med(n)}$.

3 При принятии ответственных решений по результатам анализа в ряде случаев от результата анализа в виде медианы целесообразно отказаться.

5.5 Переход к операциям по 5.4 является основанием для проведения мероприятий, описанных в приложении Б.

5.6 Примеры проверки приемлемости результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, приведены в приложении В.

6 Проверка приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости

6.1 Если две лаборатории предусматривают проверку приемлемости своих результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, то для организации этих работ необходимо наличие в каждой из лабораторий дополнительной порции (резервной пробы) исследуемого вещества (материала). Величина резервной пробы должна быть достаточной для получения (при необходимости) дополнительных результатов единичного анализа, число которых зависит от варианта выбора (с учетом приложения Г) разрешения противоречий между результатами анализа двух лабораторий.

П р и м е ч а н и е – Допустимы варианты разрешения спорных ситуаций, отличные от изложенных в приложении Г (например, при невозможности отбора и (или) сохранения резервной пробы целесообразно привлечение референтной лаборатории).

6.2 Результаты анализа, получаемые в лабораториях – участницах процедуры проверки приемлемости, сопровождаются протоколом, который содержит:

- наименование методики анализа;
- значение результата анализа с указанием способа его получения (в виде результата единичного анализа, либо среднего арифметического значения результатов единичного анализа, либо медианы результатов единичного анализа) и количества результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа.

6.3 Результаты анализа \bar{X}_1 и \bar{X}_2 , полученные в двух разных лабораториях, считают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними (R_k) не превышает критической разности $CD_{0,95}$:

$$R_k = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq CD_{0,95}.$$

6.4 Расчет значений критической разности

6.4.1 Значения критической разности рассчитывают в зависимости от способа получения результатов анализа в каждой из лабораторий и от количества результатов единичного анализа, использованных для расчета результатов анализа.

6.4.2 Если методикой предусмотрено получение результата анализа на основе n результатов единичного анализа¹⁾, и оба результата анализа были получены как средние арифметические n_1 и n_2 результатов единичного анализа соответственно, то значение критической разности рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot \sqrt{\sigma_R^2 - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right) \cdot \sigma_r^2},$$

где n_1 и n_2 – количество результатов единичного анализа, использованных для расчета результата анализа в лабораториях.

П р и м е ч а н и е – Если представленные каждой из лабораторий результаты анализа получены в точном соответствии с НД на методику анализа (как результаты единичного анализа или средние арифметические n результатов единичного анализа), то критическая разность является пределом воспроизводимости и его значение может быть рассчитано по формуле

$$R = CD_{0,95} = 2,77 \sigma_R.$$

6.4.3 Если методикой предусмотрено получение результата анализа на основе n результатов единичного анализа и один результат анализа был получен как среднее арифметическое n_1 , а второй – как медиана n_2 результатов единичного анализа, то значение критической разности рассчитывают по формуле

$$-CD_{0,95} = 2,77 \sqrt{\sigma_R^2 - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{2n_1} - \frac{C_n^2}{2n_2}\right) \cdot \sigma_r^2, \dots}$$

где C_n – отношение СКО медианы к СКО среднего арифметического значения. Значения C_n приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Значения C_n

Число результатов единичного анализа, n	C_n	Число результатов единичного анализа, n	C_n
3	1,160	12	1,187
4	1,092	13	1,232
5	1,197	14	1,196
6	1,135	15	1,235
7	1,214	16	1,202
8	1,160	17	1,237
9	1,223	18	1,207
10	1,176	19	1,239
11	1,228	20	1,212

6.4.4 Если методикой предусмотрено получение результата анализа на основе n результатов единичного анализа и оба результата анализа были получены как медианы n_1 и n_2 результатов единичного анализа соответственно, то значение критической разности рассчитывают по формуле

$$-CD_{0,95} = 2,77 \sqrt{\sigma_R^2 - \left(\frac{1}{n} - \frac{C_n^2}{2n_1} - \frac{C_n^2}{2n_2}\right) \cdot \sigma_r^2, \dots}$$

¹⁾ Если НД на методику анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, то $n = n_1 = n_2 = 1$.

6.4.5 Если в НД на методику анализа не предусмотрено проведение параллельных определений, то расчет значений предела воспроизводимости и критической разности $CD_{0,95}$ может быть проведен в соответствии с 6.4.2 – 6.4.4 при $n = 1$, что соответствует формулам расчета значений критической разности, приведенным в 5.3.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.5 При выполнении условия 6.3 в качестве окончательного результата анализа используют общее среднее значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях:

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}$$

6.6 При невыполнении условия 6.3 оба результата считают неприемлемыми. В этой ситуации для получения окончательного результата анализа и для выяснения причин, вызвавших расхождения между результатами анализа, полученными в разных лабораториях, можно использовать процедуры, изложенные в приложении Г.

6.7 Пример проверки приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, приведен в приложении В.

Приложение А

Условные обозначения и сокращения, используемые в рекомендации

НД	Нормативный документ
СКО	Среднее квадратическое отклонение
анализ	Количественный химический анализ
σ_r	СКО повторяемости
r_n	Предел повторяемости
σ_R	СКО воспроизводимости
R	Предел воспроизводимости
Δ_c	Показатель правильности методики анализа
Δ	Показатель точности методики анализа
$CR_{0,95}(n + m)$	Критический диапазон
$CD_{0,95}$	Критическая разность
$r_k (r_k')$	Абсолютное расхождение между наибольшим $X_{\max, n} (X_{\max, n+m})$ и наименьшим $X_{\min, n} (X_{\min, n+m})$ из результатов $n (n + m)$ параллельных определений
X_i	Результаты параллельных определений
n	Число параллельных определений, предусмотренных НД на методику анализа
m	Число параллельных определений, полученных дополнительно
$X_{\max, n} (X_{\max, n+m})$	Наибольший из результатов $n (n + m)$ параллельных определений
$X_{\min, n} (X_{\min, n+m})$	Наименьший из результатов $n (n + m)$ параллельных определений
\bar{X}_n	Среднее арифметическое результатов n параллельных определений
$Q(P; n')$	Коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n' и доверительной вероятности P
$X_{Med(n+m)} (X_{Med(n)})$	Медиана результатов $n + m (n)$ параллельных определений
C_n	Отношение СКО медианы к СКО среднего арифметического значения n результатов параллельных определений
n_1 и n_2	Количество результатов параллельных определений, полученных в лабораториях для расчета результата анализа
$\bar{X}_1, \bar{X}_2^{(1)}, \bar{X}^{(1)}$	Результаты анализа, полученные в первой (второй) лаборатории
$(\bar{X}_2, \bar{X}_1^{(2)}, \bar{X}^{(2)})$	
\bar{X}	Окончательный результат анализа, представляющий собой среднее арифметическое результатов анализа, полученных в разных лабораториях
$R_k, R_{k1}, R_{k2}, R_{k3}$	Абсолютное расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях
C	Содержание компонента в пробе известного состава
K_k, K_{k1}, K_{k2}	Результат контрольной процедуры для контроля погрешности
K	Норматив контроля погрешности
R'	Допускаемое расхождение между результатами анализа, полученными в разных лабораториях

Рекомендации по предотвращению получения неприемлемых результатов единичного анализа в условиях повторяемости

Б.1 Необходимым фактором обеспечения в лаборатории приемлемых результатов единичного анализа, получаемых в условиях повторяемости, является реализация процедур внутрилабораторного контроля качества результатов анализа (например, с использованием алгоритмов по МИ 2335).

Б.2 Получение в лаборатории расхождений результатов единичного анализа, превышающих предел повторяемости, является сигналом ухудшения повторяемости результатов единичного анализа и основанием для принятия мер по ее повышению и предотвращению дополнительных затрат на проведение анализа.

К числу реализуемых мероприятий могут быть отнесены:

- контроль наличия условий проведения анализа и проверка соблюдения исполнителями требований НД на методику анализа;
- проведение внеочередного оперативного контроля процедуры анализа (при получении двух из трех последовательных результатов анализа в виде медианы);
- проверка качества организации и проведения контроля стабильности СКО повторяемости результатов единичного анализа;
- проверка обоснованности установления СКО повторяемости (при неудовлетворительных результатах контроля стабильности СКО повторяемости в условиях соблюдения требований НД на методику анализа).

Примеры проведения проверки приемлемости результатов единичного анализа (результатов анализа)

В.1 Проверка приемлемости результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости

В.1.1 Случай, когда процедура анализа не является дорогостоящей

Исходные данные:

методика определения массовой доли кремния в пробах технического алюминия спектральным методом;

$n = 2$;

значение СКО повторяемости $\sigma_r = 0,06$ % (массовая доля кремния).

В условиях повторяемости получены следующие результаты единичного анализа: $X_1 = 5,74$ % и $X_2 = 5,56$ %.

Предел повторяемости рассчитывают по формуле

$$r_2 = Q(0,95; 2) \cdot \sigma_r = 2,77 \cdot 0,06 = 0,17 \%$$

Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным результатами единичного анализа рассчитывают по формуле

$$r_k = 5,74 - 5,56 = 0,18 \%$$

Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа превышает значение предела повторяемости: $r_k > r_2$.

Дополнительно получают два результата единичного анализа с соблюдением тех же условий выполнения анализа, что и первые два: $X_3 = 5,63$ % и $X_4 = 5,68$ %.

Значение критического диапазона рассчитывают по формуле

$$CR_{0,95}(4) = Q(0,95; 4) \cdot \sigma_r = 3,63 \cdot 0,06 = 0,22 \%$$

Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным из четырех результатов единичного анализа рассчитывают по формуле

$$r_k' = 5,74 - 5,56 = 0,18 \%$$

Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа не превышает значения критического диапазона:

$$r_k' < CR_{0,95}(4).$$

В качестве результата анализа принимают среднее арифметическое четырех результатов единичного анализа:

$$\bar{X}_4 = \frac{5,74 + 5,63 + 5,68 + 5,56}{4} = 5,65 \%$$

В.1.2 Случай, когда процедура анализа является дорогостоящей

Исходные данные:

методика определения массовой доли серебра в пробах руд пробирно-атомно-абсорбционным методом;

$n = 2$;

значение СКО повторяемости $\sigma_r = 0,10$ г/т.

В условиях повторяемости получены следующие результаты единичного анализа: $X_1 = 5,65$ г/т, $X_2 = 5,96$ г/т.

Предел повторяемости рассчитывают по формуле

$$r_2 = Q(0,95; 2) \cdot \sigma_r = 2,77 \cdot 0,10 = 0,28 \text{ г/т.}$$

Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным двух результатов единичного анализа рассчитывают по формуле

$$r_k = 5,96 - 5,65 = 0,31 \text{ г/т.}$$

Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа превышает значение предела повторяемости: $r_k > r_2$.

Дополнительно получают один результат единичного анализа с соблюдением тех же условий выполнения анализа, что и первые два: $X_3 = 5,70$ г/т.

Значение критического диапазона рассчитывают для трех результатов единичного анализа:

$$CR_{0,95}(3) = Q(0,95; 3) \cdot \sigma_r = 3,31 \cdot 0,10 = 0,33 \text{ г/т.}$$

Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным трех результатов единичного анализа рассчитывают по формуле

$$r_k' = 5,96 - 5,65 = 0,31 \text{ г/т.}$$

Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа не превышает значения критического диапазона:

$$r_k' < CR_{0,95}(3).$$

В качестве результата анализа принимают среднее арифметическое трех результатов параллельных определений.

$$\bar{X}_3 = \frac{5,65 + 5,93 + 5,70}{3} = 5,76 \text{ г/т.}$$

В.1.3 Случай, когда процедура анализа является дорогостоящей и получение дополнительных результатов единичного анализа практически не представляется возможным.

Исходные данные:

методика определения массовой доли золота в пробах медного концентрата пробирным методом;

$$n = 4;$$

$$\text{значение СКО повторяемости } \sigma_r = 0,80 \text{ г/т.}$$

В условиях повторяемости получены следующие результаты единичного анализа $X_1 = 56,90$ г/т, $X_2 = 59,30$ г/т, $X_3 = 59,60$ г/т, $X_4 = 56,50$ г/т.

Предел повторяемости рассчитывают по формуле:

$$r_4 = Q(0,95; 4) \cdot \sigma_r = 3,63 \cdot 0,80 = 2,90 \text{ г/т.}$$

Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным результатами единичного анализа рассчитывают по формуле:

$$r_k = 59,60 - 56,50 = 3,10 \text{ г/т.}$$

Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа превышает значение предела повторяемости: $r_k > r_4$.

В качестве результата анализа принимают медиану четырех результатов единичного анализа. Для расчета медианы полученные результаты единичного анализа упорядочивают по возрастанию:

$$56,50 < 56,90 < 59,30 < 59,60.$$

Значение медианы четырех результатов единичного анализа рассчитывают по формуле

$$\bar{X}_{Med(4)} = \frac{56,90 + 59,30}{2} = 58,10 \text{ г/т.}$$

В.2 Проверка приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости

Исходные данные:

методика определения массовой доли железа в пробах сплава на медной основе рентгеноспектральным флуоресцентным методом;

$$n = 2;$$

$$\text{значение СКО повторяемости } \sigma_r = 0,12 \%;$$

$$\text{значение СКО воспроизводимости } \sigma_R = 0,20 \%;$$

В двух лабораториях получены следующие результаты:

- в первой лаборатории $\bar{X}_1 = 3,30$ % (среднее арифметическое двух результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости);

- во второй лаборатории $\bar{X}_2 = 2,90$ % (среднее арифметическое двух результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости).

Значение критической разности (предел воспроизводимости) рассчитывают по формуле $CD_{0,95} = R = Q(0,95; 2) \cdot \sigma_R = 2,77 \cdot 0,20 = 0,55$ %.

Абсолютное расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, рассчитывают по формуле

$$R_k = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| = 3,30 - 2,90 = 0,40 \%;$$

Фактическое значение абсолютного расхождения между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не превышает значения предела воспроизводимости: $R_k < R$. Оба результата анализа признают приемлемыми, и в качестве окончательного результата анализа используют их среднее значение:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{3,30 + 2,90}{2} = 3,10 \%;$$

Рекомендации по разрешению противоречий между результатами анализа двух лабораторий

Г.1 Наличие расхождений в результатах анализа двух лабораторий (при невыполнении условия 6.3) могут быть обусловлены следующими причинами:

- случайными факторами;
- наличием систематических расхождений между результатами анализа, полученными в двух разных лабораториях;
- неоднородностью состава анализируемых проб;
- некорректностью установления СКО воспроизводимости (в отдельных случаях и СКО повторяемости).

Г.2 В качестве первичной меры в каждой из лабораторий предусматривают:

- проверку соблюдения процедуры и условий выполнения анализа и (при необходимости) устранение выявленных нарушений;
- проведение анализа резервной пробы;
- проверку приемлемости результатов единичного анализа резервной пробы (в соответствии с разделом 5).

Г.3 Находят расхождение в результатах анализа резервных проб, полученных в лабораториях, и сопоставляют его со значением критической разности (расчет значений критической разности – в соответствии с разделом 6).

Г.4 При выполнении условия 6.3 результаты анализа резервных проб признают приемлемыми и на их основе рассчитывают окончательный результат анализа (в соответствии с 6.5).

Г.5 Если расхождение между результатами анализа резервных проб, полученных в лабораториях (\bar{X}_1 – в первой, \bar{X}_2 – во второй), превышает критическую разность, целесообразно осуществить обмен между лабораториями резервными пробами и провести их анализ (с соблюдением процедур проверки приемлемости результатов единичного анализа).

Г.6 Находят следующие расхождения (R_k) между результатами анализа резервных проб:

$$R_{k1} = |\bar{X}_1 - \bar{X}_1^{(2)}|;$$

$$R_{k2} = |\bar{X}_2 - \bar{X}_2^{(1)}|;$$

$$R_{k3} = |\bar{X}_1^{(2)} - \bar{X}_2^{(1)}|,$$

где $\bar{X}_1^{(2)}$ – результат анализа резервной пробы первой лаборатории, полученный во второй лаборатории;

$\bar{X}_2^{(1)}$ – результат анализа резервной пробы второй лаборатории, полученный в первой лаборатории.

Г.7 Полученные расхождения R_{k1} , R_{k2} , R_{k3} сопоставляют с соответствующими значениями критической разности, расчет которых проводят в соответствии с 6.4.

Г.8 Если R_{k1} , R_{k2} , R_{k3} не превышают соответствующих значений критической разности, то результаты анализа ($\bar{X}_1^{(2)}$ и $\bar{X}_2^{(1)}$) проб, подвергнутых обмену, признают приемлемыми и на их основе рассчитывают окончательный результат анализа (в соответствии с 6.5).

Г.9 Если R_{k1} и (или) R_{k2} превышают соответствующие значения критической разности (что дает основание предполагать наличие систематических расхождений в результатах анализа, получаемых в лабораториях), то каждая из лабораторий:

- проводит анализ одной и той же пробы известного состава (например, стандартного образца или аттестованной смеси);
- формирует результат контрольной процедуры K_k ;

$$K_{k1} = |\bar{X}^{(1)} - C| \quad (K_{k2} = |\bar{X}^{(2)} - C|),$$

где $\bar{X}^{(1)}$, $\bar{X}^{(2)}$ – результаты анализа пробы известного состава (C) в первой и второй лабораториях соответственно.

Примечания

1 Для более объективной оценки наличия систематической погрешности в каждой из лабораторий целесообразны получение дополнительных L результатов анализа пробы известного состава ($L \geq 5$) и обработка полученных данных с использованием алгоритма проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля (по 7.5 МИ 2335).

2 Если использование пробы известного состава не представляется возможным, допустимо привлечение референтной лаборатории.

Г.10 Если $K_{k1} \leq K$, $K_{k2} \leq K$ и $R_{k3} \leq R'$,

где $K = \Delta$;

$$R' = 2,77 \sqrt{\left(\frac{CD_{0,95}}{2,77}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_c}{2}\right)^2};$$

Δ – показатель точности методики анализа;

Δ_c – показатель правильности методики анализа,

то в качестве окончательного результата анализа может быть принято значение

$$\bar{\bar{X}} = \frac{\bar{X}_1^{(2)} + \bar{X}_2^{(1)}}{2}.$$

Примечание – Выполнение условия Г.10 предусматривает, что каждый из результатов анализа имеет погрешность, не превышающую Δ .

Г.11 Если $K_{k1} > K$ и (или) $K_{k2} > K$, то результаты анализа признают неприемлемыми.

Для получения результатов анализа, характеризующих содержание компонента в анализируемых пробах, может быть привлечена референтная лаборатория либо проведены работы по оценке систематической погрешности каждой лаборатории, для которой $K_k > K$, и последующему учету этой оценки (этих оценок).

Г.12 Оценка систематической погрешности (для случая, когда $K_k > K$) в каждой из лабораторий, а также оценка показателя точности результатов анализа при реализации методики в лабораториях может быть проведена на основе алгоритма, приведенного в приложении Б МИ 2335.

Превышение значений показателей точности результатов анализа в обеих лабораториях над значением показателя точности методики анализа, позволяет ставить вопрос о некорректности установления показателей качества методики анализа и ее пересмотре.

Г.13 Если установленные по Г.6 расхождения R_{k1} и R_{k2} не превышают соответствующих значений критической разности, а R_{k3} превышает допустимое значение (что дает основание предполагать неоднородность состава анализируемых проб), то целесообразно объединение усилий обеих лабораторий для совместного отбора и подготовки проб, подвергаемых анализу, либо привлечение независимой третьей стороны для проведения работ по отбору и подготовке проб. Отобранные пробы подвергают анализу в каждой лаборатории. Оценку приемлемости полученных результатов осуществляют в соответствии с разделом 6.