

**Н.П. Пикула  
А.А. Бакибаев  
Г.Б. Слепченко**

**Метрологическое обеспечение  
и контроль качества  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**Н.П. Пикула, А.А. Бакибаев, Г.Б. Слепченко**

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ  
И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА  
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2012

УДК 543.08(075.8)

ББК 24.4я73

ПЗ2

**Пикула Н.П.**

ПЗ2 Метрологическое обеспечение и контроль качества химического анализа: учебное пособие / Н.П. Пикула, А.А. Бакибаев, Г.Б. Слепченко; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 216 с.

В пособии рассмотрены вопросы метрологического обеспечения всех видов деятельности химических, аналитических, испытательных лабораторий. Особое внимание уделено проблемам подтверждения компетентности лабораторий, включая организацию внутрилабораторного контроля качества результатов измерений и анализа.

Предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов и преподавателей химических и метрологических направлений и специальностей высших учебных заведений.

**УДК 543.08(075.8)**

**ББК 24.4я73**

*Рецензенты*

Кандидат технических наук, профессор  
директор ФГУ «Томский центр стандартизации,  
метрологии и сертификации»

*М.М. Чухланцева*

Доктор химических наук, профессор НИ ТГУ

*В.И. Отмахов*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Пикула Н.П., Бакибаев А.А.,  
Слепченко Г.Б., 2012

© Обложка. Издательство Томского  
политехнического университета, 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОЦЕНКА КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ.....	8
1.1. Общие сведения .....	8
1.2. Оценка состояния измерений .....	8
1.3. Аккредитация лабораторий .....	11
1.3.1. Общие сведения об аккредитации .....	11
1.3.2. Необходимые процедуры и этапы аккредитации.....	14
1.4. Документы аккредитованной лаборатории.....	17
1.4.1. Руководство по качеству.....	17
1.4.2. Положение об аккредитованной лаборатории .....	20
1.4.3. Паспорт аккредитованной лаборатории.....	21
1.5. Государственный метрологический надзор .....	21
1.5.1. Общая характеристика и сферы распространения государственного метрологического надзора .....	22
1.5.2. Госнадзор за средствами измерений в аналитических лабораториях .....	24
1.5.3. Государственный метрологический контроль и надзор за состоянием и применением методик выполнения измерений .....	25
1.6. Стандартизация – элемент системы технического регулирования .....	27
1.7. Обеспечение единства измерений.....	32
Контрольные вопросы .....	36
2. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	37
2.1. Историческая справка.....	37
2.2. Средства измерений и их поверка.....	38
2.2.1. Проведение испытаний и утверждение типа средств измерений.....	38
2.2.2. Реестр средств измерения .....	40
2.2.3. Поверка средств измерения .....	41
2.2.4. Калибровка средств измерения .....	43
2.3. Испытательное оборудование и его аттестация .....	44
2.4. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов.....	45
2.4.1. Общие сведения о стандартных образцах.....	45
2.4.2. Аттестованные смеси .....	47
2.5. Методики выполнения измерений .....	49
2.6. Внутрिलाбораторный контроль.....	49
Контрольные вопросы .....	51

<b>3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ .....</b>	<b>52</b>
3.1. Термины и определения .....	52
3.1.1. Общие понятия .....	52
3.1.2. Отбор и подготовка проб .....	53
3.1.3. Химический анализ веществ и материалов .....	54
3.1.4. Представление результатов анализа .....	57
3.1.5. Обеспечение качества анализа .....	58
3.2. Специфические особенности количественного химического анализа .....	59
3.3. Проведение анализа, аналитический цикл .....	61
3.3.1. Постановка аналитической задачи.....	61
3.3.2. Оптимизация стратегии отбора проб и анализа .....	62
3.3.3. Отбор проб .....	63
3.3.4. Гомогенизация пробы и ее сокращения .....	63
3.3.5. Обработка сокращенной пробы .....	64
3.3.6. Определение.....	64
3.3.7. Представление результатов .....	66
Контрольные вопросы .....	66
<b>4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>67</b>
4.1. Классификация методов измерения концентрации.....	67
ТЕПЛОФИЗИЧЕС-КИЕ .....	67
ОПТИЧЕСКИЕ .....	67
ЯДЕРНЫЕ.....	67
МЕХАНИЧЕСКИЕ .....	67
МАГНИТНЫЕ.....	67
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ.....	67
4.2. Электрохимические методы измерения концентрации .....	70
4.2.1. Общая характеристика электрохимических методов .....	70
4.2.2. Потенциометрические методы .....	73
4.2.3. Кондуктометрические методы .....	74
4.2.4. Вольтамперометрические методы .....	75
4.3. Оптические методы анализа .....	76
4.3.1. Общая характеристика оптических методов .....	76
4.3.2. Нефелометрические и турбидиметрические методы.....	78
4.3.3. Рефрактометрические методы.....	80
4.3.4. Атомно-абсорбционные методы .....	80
4.3.5. Спектрофотометрические методы .....	82
4.3.6. Атомно-эмиссионные методы.....	82
4.3.7. Молекулярная и атомная спектрофлуориметрия .....	84

4.4. Хроматографические методы анализа .....	85
4.5. Основные способы определения концентрации аналита.....	88
4.5.1. Классификация методов анализа по способу градуировки.....	88
4.5.2. Способы внешних стандартов.....	89
4.5.3. Метод градуировочного графика.....	89
4.5.4. Способ внутренней градуировки .....	90
4.5.5. Метод добавок .....	90
4.6. Выбор или разработка метода (методики) анализа .....	91
4.6.1. Выбор метода (методики) .....	91
4.6.2. Проверка методики анализа .....	92
5. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА .....	97
5.1. Основные термины и определения .....	97
5.2. Причины возникновения погрешности (неопределенности) результата измерения .....	100
5.3. Характеристики показателей качества методики (метода) .....	102
5.3.1. Общие положения .....	102
5.3.2. Оценивание показателей точности методики (метода) .....	106
5.4. Характеристики погрешности результатов измерений.....	109
5.4.1. Общие положения .....	109
5.4.2. Расчет характеристик погрешности результатов измерений .....	111
5.4.3. Пример оценивания характеристики погрешности результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории .....	112
Контрольные вопросы .....	120
6. РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	121
6.1. Способы получения результата измерения.....	121
6.2. Оценка приемлемости результатов измерений.....	122
6.3. Представление результатов измерений .....	126
6.4. Типичные ошибки при записи результатов в протоколах.....	127
6.5. Лабораторные журналы .....	128
Контрольные вопросы .....	132
7. КАЧЕСТВО РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.....	133
7.1. Качество и обеспечение качества.....	133
7.2. Менеджмент лаборатории.....	134
7.3. Метрологическое обеспечение в системе менеджмента лаборатории .....	138
7.4. Контроль и управление качеством результатов анализа .....	141

7.5. Оперативный контроль качества результатов анализа .....	146
7.5.1. Общие положения .....	146
7.5.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений .....	147
7.5.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности .....	148
7.5.4. Алгоритм оперативного контроля точности результатов измерений с использованием образцов для контроля .....	148
7.5.5. Алгоритм контроля точности результатов измерений с использованием метода добавок .....	149
7.5.6. Контроль качества получения результатов по отдельным контрольным процедурам .....	150
Контрольные вопросы .....	151
8. КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА .....	152
8.1. Общие сведения .....	152
8.2. Контрольные карты Шухарта для технологических процессов .....	153
8.2.1. Типы контрольных карт .....	154
8.2.2. Интерпретация хода процесса .....	157
8.3. Контрольные карты в аналитических лабораториях .....	158
8.4. Примеры построения контрольных карт .....	162
8.5. Карты кумулятивных сумм .....	192
9. ПЛАНИРОВАНИЕ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ .....	197
10. ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ РЕАКТИВОВ .....	202
10.1. Проверка пригодности реактивов к применению с использованием ОК .....	202
10.2. Проверка пригодности реактивов к применению методом добавок .....	203
10.3. Проверка пригодности реактивов к применению с использованием контрольной МВИ .....	205
11. МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ .....	207
11.1. Основной порядок МСИ .....	207
11.2. Требования к программе МСИ и к образцам для испытания .....	207
11.3. Схемы проведения испытаний .....	208
Контрольные вопросы .....	211
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	212

## ВВЕДЕНИЕ

Получение достоверных, точных, правильных, воспроизводимых результатов количественного определения содержания компонентов в пробах анализируемых объектах является основной задачей любой химической, аналитической или испытательной лаборатории. Её решение достигается путем четкого соблюдения метрологических и технических требований, включая проведение внутрилабораторного контроля качества результатов анализа. Этот контроль является обязательным для аккредитованных лабораторий, т. е. лабораторий, работающих в сферах государственного регулирования и распространения государственного метрологического надзора.

Количественный химический анализ является специфическим видом измерений, состоящим из отдельных этапов (пробоотбор, предварительная подготовка пробы, перевод вещества в химически активную форму, измерение и обработка аналитического сигнала, связанного с его концентрацией), каждый из которых вносит свой вклад в точность результата анализа. Проверка точности результатов анализа определяет качество проведения всего анализа. Проблема качества результатов анализа связана с проблемой работы всей химической лаборатории, в частности, с проблемой компетентности лаборатории в проведении аналитических работ, которая проверяется при оценке состояния измерений в лаборатории и подтверждается при её аккредитации.

В настоящем пособии подробно рассмотрены проблемы метрологического обеспечения количественного химического анализа, включая основные требования к компетентности испытательных и аналитических лабораторий. В пособии рассмотрены метрологические характеристики в аналитическом контроле, погрешность и неопределенность результатов измерений и причины их возникновения, номенклатура качественных и количественных показателей точности методик анализа, формы представления характеристик погрешности и её составляющих.

Рассмотрены этапы работ по организации внутреннего контроля качества результатов анализов в лаборатории. Отражены алгоритмы оперативного контроля количественного химического анализа. Подробно описаны процедуры контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта. Приведены примеры построения различных контрольных карт.

Пособие предназначено для магистрантов, аспирантов и студентов химических и химико-технологических специальностей вузов и колледжей, изучающих дисциплины: аналитическая химия, метрология, химическая технология.



# **1. ОЦЕНКА КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ**

## **1.1. Общие сведения**

Вопросам оценки квалификации и компетентности лабораторий посвящено значительное число нормативных документов, а также учебников по аналитическому контролю, среди которых следует отметить [1].

Для вновь организуемой или действующей лаборатории ранее (до 1997 г.) существовала процедура аттестации лаборатории. Аттестация лаборатории – это проверка готовности лаборатории к проведению анализов. Это была плановая работа, проводимая метрологическими службами министерств и ведомств.

Позднее вместо документа по аттестации лабораторий введены в действие МИ 2427-97 «ГСИ. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях» [2]. Это документ, по которому можно проверить готовность основных элементов лаборатории к выполнению измерений, оценить состояние и метрологическое обеспечение измерений. Оценку состояния измерений можно считать первой ступенью при подготовке лаборатории к аккредитации.

Для проведения измерений анализов, лаборатория должна обладать, по крайней мере, нормативными документами (НД), устанавливающими требования к выполняемым в лаборатории видам работ, испытываемым объектам и измеряемым (контролируемым) параметрам этих объектов; методиками выполнения измерений (МВИ) и методами испытаний; средствами измерений (СИ); испытательным оборудованием (ИО); стандартными образцами (СО); соответствующими производственными помещениями; необходимым по составу и квалификации кадрами, при этом специалисты должны постоянно повышать свою квалификацию.

Относительно последнего авторы [1] отмечают, что первый официальный документ, который получает любой химик, это диплом об окончании учебного заведения. После этого аналитик должен поддерживать и повышать свой профессиональный уровень путём регулярного чтения научной литературы, участия в научных мероприятиях, а также в силу необходимости во внутрилабораторной квалификационной аттестации. Участие в межлабораторных экспериментах открывает дополнительные возможности оценить свой уровень и выявить необходимость дополнительного обучения.

## **1.2. Оценка состояния измерений**

Нормативным документом по проверке готовности лабораторий к проведению измерений и испытаний является МИ 2427-97 с изменени-

ями от 2002 г. «ГСИ. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях» [2].

Согласно этому документу оценку состояния измерений осуществляют для:

- установления соответствия достигнутого уровня метрологического обеспечения измерений современным требованиям;
- официального удостоверения наличия в лаборатории условий, необходимых для выполнения измерений (например, для получения лицензии на вид деятельности и т. п.).

Решение о проведении работ по оценке состояния измерений принимает руководитель метрологической службы федерального органа исполнительной власти, объединения юридических лиц или руководитель предприятия (организации), в структуру которого входит лаборатория.

Оценка состояния измерений может быть проведена:

- метрологической службой федеральных органов исполнительной власти (службой главного метролога, головной организацией метрологической службы, базовой организацией метрологической службы) или объединений юридических лиц;
- государственным научным метрологическим центром или органом Государственной метрологической службы.

Оценка состояния измерений может быть проведена на основании заявки организации с прилагаемым к ней перечнем объектов и контролируемых в них показателей, которая направляется в органы, проводящие оценку состояния измерений.

Комиссия проводит работу по оценке состояния измерений непосредственно в лаборатории.

При оценке состояния измерений в лаборатории проверяют наличие:

- положения о лаборатории, определяющего её функции, права, обязанности, ответственность, взаимодействие с другими подразделениями организации и другими организациями;
- актуализированного и зарегистрированного в лаборатории фонда нормативных документов, необходимого для функционирования лаборатории, в том числе руководств по отбору и хранению образцов для испытаний (измерений) проб, регламентирующих процедуры получения представительных проб и неизменность их состава и свойств (для лабораторий, в область деятельности которых входит отбор проб);
- планов (графиков) отмены или пересмотра документов на МВИ, не удовлетворяющих требованиям ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики (методы) измерений» [3];
- необходимых, предусмотренных в НД, средств измерений, в том числе СО всех категорий, обеспечивающих проведение измерений и контроль качества (точности) выполняемых измерений;

- наличие документированной процедуры проверки пригодности реактивов, выпускаемых без указания гарантийного срока хранения или после его окончания, для выполнения измерений с заданной точностью;
- испытательного и вспомогательного оборудования, реактивов и материалов необходимого качества;
- утверждённых в установленном порядке должностных инструкций.

При оценке состояния измерений в лаборатории проверяется также соответствие фактического состояния дел в лаборатории представленным материалам, в том числе:

- соответствие применяемых НД на МВИ и методы испытаний номенклатуре и диапазону показателей по НД, устанавливающим требования к параметрам контролируемых объектов, а также соответствие НД на МВИ требованиям ГОСТ Р 8.563;
- соответствие процедуры выполнения измерений требованиям НД на МВИ и методы испытаний;
- соответствие процедур контроля точности результатов измерений требованиям НД на МВИ и других документов, регламентирующих контроль стабильности результатов измерений в лаборатории;
- соответствие СИ и ИО требованиям НД на МВИ и методы испытаний и требованиям к их метрологическому обеспечению, в том числе обеспеченность СИ поверкой (калибровкой) и ИО – аттестацией;
- соответствие применяемых стандартных образцов требованиям ГОСТ 8.315-97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения» [4] и НД на методики и методы испытаний;
- соответствие методик приготовления аттестованных смесей (АС) требованиям РМГ 60-2003 «ГСИ. Аттестованные смеси. Общие положения. Порядок разработки и аттестации» [5] (при наличии в лаборатории самостоятельно разработанных методик приготовления АС);
- соответствие помещений лаборатории установленным к ним требованиям, включая требования охраны труда;
- соответствие лаборатории другим требованиям, установленным в стандартах.

По результатам оценки состояния измерений составляется акт установленной формы. В зависимости от целей работы и выявленного состояния измерений в лаборатории в акте делают вывод о соответствии достигнутого уровня метрологического обеспечения измерений современным требованиям или наличии (отсутствии) условий для выполнения измерений в закреплённой за лабораторией области деятельности.

При фиксировании в акте наличия условий для выполнения измерений в закреплённой за лабораторией области деятельности организа-

ция, ответственный за проведение оценки, оформляет свидетельство о состоянии измерений в лаборатории установленной формы.

Материалы оценки состояния измерений учитываются при оценке компетентности лабораторий с целью их аккредитации в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» [6].

### **1.3. Аккредитация лабораторий**

#### **1.3.1. Общие сведения об аккредитации**

Аккредитация в соответствии с Федеральными законами «О техническом регулировании» и «Об обеспечении единства измерений» [7, 8] – это официальное признание органом по аккредитации компетентности физического или юридического лица выполнять работы в определённой (заявленной) области оценки соответствия.

Аккредитация лаборатории – это подтверждение на государственном уровне технической компетентности и (или) независимости лаборатории к проведению работ определённого вида. Область аккредитации – это одна работа или несколько видов работ, на выполнение которых аккредитована данная организация. Виды работ, указываемые в области аккредитации, это объекты анализа, определяемые компоненты в указанном диапазоне содержаний и методы измерений.

В международной практике деятельность по аккредитации проводится по принятым процедурам и основывается, как правило, на принципах, изложенных в международных и региональных нормативных документах: руководствах ИСО/МЭК; европейских стандартах EN и гармонизированных с ними национальных стандартах; документах Международной организации по аккредитациям испытательных лабораторий (ИЛАК).

При подготовке и проверке деятельности всего предприятия (организации) в международной практике одними из основных стандартов являются стандарты ISO. Стандарты серии ISO 9000 представляют собой серию основных стандартов, касающихся систем менеджмента качества применительно к производству и сфере услуг.

Серия ISO 9000/ EN 29000 включает пять стандартов:

- ISO 9000/ EN 29000 – общие принципы и определения;
- ISO 9001/EN 29001 – показатели систем качества и требования при разработке продукции и услуг;
- ISO 9002/EN 29002 – показатели систем качества и требования при производстве и поставках продукции;
- ISO 9003/EN 29003 – показатели систем качества и требования при заключительном инспектировании и испытаниях;

- ISO 9004/EN 29004 – руководство по управлению качеством.

Аналитики, которые работают в лабораториях, относящихся к сфере промышленности или услуг, часто стремятся пройти аттестацию в соответствии с нормами EN 29000.

К европейским стандартам системы аккредитации аналитических лабораторий относятся:

- EN 45001 – общие критерии деятельности аналитических лабораторий;
- EN 45002 – общие критерии аттестации аналитических лабораторий;
- EN 45003 – общие критерии для органов по аккредитации лабораторий;
- EN 45011 – общие критерии для органов по аттестации продукции;
- EN 45012 – общие критерии для органов по аттестации систем качества;
- EN 45013 – общие критерии для органов по аттестации персонала;
- EN 45014 – общие критерии для деклараций поставщиков о соответствии.

В России процедура аккредитации химических лабораторий начала развиваться в 90-х годах прошлого столетия.

Нормативной базой аккредитации в России является комплекс государственных стандартов Системы аккредитации в РФ семейства 51000, гармонизированных с европейскими стандартами EN 45000. В этих стандартах установлены основные требования к участникам работ по аккредитации и порядок их проведения.

По аккредитации химических аналитических лабораторий, занимающимся количественным химическим анализом, до настоящего времени в России существовало несколько систем, например, система ГОСТ Р, система аккредитации Роспотребнадзора; система аккредитации аналитических лабораторий (центров). Система аккредитации – это свод положений, правил, норм, требований при аккредитации. Все эти системы взаимосвязаны, но в основном использовались конкретно для своей области. Процедура аккредитации по всем системам одинакова. Аккредитована может быть любая лаборатория, удовлетворяющая требованиям по компетентности, изъявившая желание пройти аккредитацию, независимо от её отраслевой принадлежности и формы собственности.

Федеральный Закон «О техническом регулировании» [7] установил в качестве основополагающего принципа – необходимость создания в России единой системы аккредитации. В настоящее время идёт активная работа по подготовке документов, которые обеспечат создание и функционирование такой системы. Создание единой системы аккреди-

тации в РФ является составной частью реформирования системы технического регулирования.

Аккредитации испытательных лабораторий (центров) посвящена глава 5 ФЗ «О техническом регулировании», где указаны основные **цели аккредитации испытательных лабораторий:**

- подтверждение компетентности испытательных лабораторий (центров), выполняющих работы по подтверждению соответствия;
- обеспечение доверия изготовителей, продавцов и приобретателей к деятельности аккредитованных испытательных лабораторий (центров);
- создание условий для признания результатов деятельности аккредитованных испытательных лабораторий (центров).

Аккредитация испытательных лабораторий (центров), выполняющих работы по подтверждению соответствия, осуществляется на основе принципов:

- добровольности;
- открытости и доступности правил аккредитации;
- компетентности и независимости органов, осуществляющих аккредитацию;
- недопустимости ограничения конкуренции и создания препятствий пользованию услугами аккредитованных испытательных лабораторий (центров);
- обеспечения равных условий лицам, претендующим на получение аккредитации;
- недопустимости совмещения полномочий на аккредитацию и подтверждение соответствия;
- недопустимости установления пределов действия документов об аккредитации на отдельных территориях.

Порядок аккредитации испытательных лабораторий (центров), выполняющих работы по подтверждению соответствия, а также перечень органов по аккредитации определяется Правительством Российской.

Для реализации положений данного закона принят ряд подзаконных актов и нормативных документов. Среди них следует отметить такие, как:

- новая редакция ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» [6];
- новая редакция ГОСТ Р 51000.4-2008 «Общие требования к аккредитации испытательных лабораторий» [9];
- постановление правительства от 24 февраля 2009 г № 163, которое утвердило «Положение об аккредитации органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров), выполняющих работы по подтверждению соответствия»;

- Приказ Ростехрегулирования от 02.11.2009 N 3940 «О порядке рассмотрения и прохождения документов при аккредитации в федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии» (вместе с «Временным порядком рассмотрения и прохождения документов при аккредитации в федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии в области подтверждения соответствия», «Временным порядком рассмотрения и прохождения документов при аккредитации в федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии в области обеспечения единства измерений»).

### **1.3.2. Необходимые процедуры и этапы аккредитации**

При аккредитации проверяется соответствие лаборатории общим требованиям, необходимым для её работы на должном уровне. Чтобы быть признанной компетентной для выполнения работ в области аккредитации, лаборатория должна соответствовать требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» [6]. Этот стандарт позволяет правильно сформулировать положения основных документов лаборатории, определив все процедуры и виды работ, поскольку в двух основных разделах стандарта определены требования:

- требования к менеджменту: организация; система менеджмента; управление документацией; анализ запросов, заявок на подряд и контрактов; заключение субподрядов на проведение испытаний и калибровки; приобретение услуг и запасов; обслуживание заказчиков; претензии; управление работами по испытаниям и/или калибровке, не соответствующими установленным требованиям; улучшение; корректирующие действия; предупреждающие действия; управление записями; внутренние проверки; анализ со стороны руководства.

- технические требования: общие положения; персонал; помещения и условия окружающей среды; методы испытаний и калибровки, а также оценка пригодности методов; оборудование; прослеживаемость измерений; отбор образцов; обращение с объектами испытаний и калибровки; обеспечение качества результатов испытаний и калибровки; отчетность о результатах.

Именно реализацию этих требований в лаборатории проверяют при аккредитации на техническую компетентность.

Национальный стандарт ГОСТ Р 51000.4 – 2008 [9] кроме общих требований определяет и порядок аккредитации.

Процедура аккредитации состоит из ряда этапов:

- представление заявителем заявки на аккредитацию испытательной лаборатории;

- экспертиза документов, представленных заявителем для аккредитации;
- аттестация испытательной лаборатории;
- анализ материалов по аккредитации и принятие решения об аккредитации испытательной лаборатории (либо об отказе в аккредитации);
- оформление, регистрация и выдача заявителю аттестата аккредитации с комплектом документов.

Каждый последующий этап аккредитации проводят при положительных результатах предыдущего этапа. Рассмотрим кратко эти этапы.

### ***Представление заявителем заявки на аккредитацию испытательной лаборатории***

Вместе с заявкой заявителем должна быть представлена следующая информация:

- общие сведения об испытательной лаборатории (наименование, адрес, юридический статус, персонал и технические средства), которые приводят, как правило, в копиях устава и (или) других учредительных документов, Положении об испытательной лаборатории, Паспорте испытательной лаборатории;
- общие сведения об организации, в состав которой входит испытательная лаборатория (основная область деятельности, компетентность и авторитетность в заявленной области, отношения с другими организациями). Указанную информацию, как правило, включают в Положение об испытательной лаборатории и справку о деятельности испытательной лаборатории, в которой приводят информацию о практической деятельности (научном и техническом опыте) и об участии в проверках квалификации;
- описание внутренней организации и системы менеджмента, применяемой испытательной лабораторией для обеспечения доверия к качеству проводимых испытаний, а также формы протоколов испытаний, которые испытательная лаборатория планирует выдавать после того, как она будет аккредитована. Указанную информацию приводят в Руководстве по качеству.

Орган по аккредитации рассматривает заявку и прилагаемые материалы на соответствие их установленным требованиям по составу и достаточности информации и принимает решение относительно организации работ по аккредитации.

### ***Экспертиза документов по аккредитации***

Проведение экспертизы документов по аккредитации испытательной лаборатории орган по аккредитации поручает организации или эксперту по аккредитации испытательных лабораторий.



Результаты экспертизы отражают в экспертном заключении, которое должно содержать оценку соответствия представленных заявителем документов критериям аккредитации.

При положительном результате экспертизы орган по аккредитации официально образует аттестационную комиссию для проведения аттестации заявителя и утверждает программу ее работы, составленную на основе типовой программы аттестации испытательной лаборатории, установленной органом по аккредитации. В состав аттестационной комиссии входят эксперты по аккредитации испытательных лабораторий, метролог и, в случае необходимости, представители органа по аккредитации, а также специалисты других организаций.

### ***Аттестация испытательной лаборатории***

Аттестация испытательной лаборатории со всеми производственно-техническими подразделениями, входящими в ее состав, должна быть проведена в стационарных условиях на территории испытательной лаборатории.

Аттестационная комиссия проводит аттестацию испытательной лаборатории по программе, утвержденной органом по аккредитации.

При аттестации **обязательным условием** является проведение проверок на качество проведения испытаний.

По результатам аттестации аттестационная комиссия оформляет акт. Акт аттестации должен содержать заключения по каждому пункту программы, общую оценку соответствия заявителя критериям аккредитации и рекомендации о возможности выдачи аттестата аккредитации.

### ***Анализ материалов по аккредитации и принятие решения об аккредитации испытательной лаборатории (либо об отказе в аккредитации)***

Орган по аккредитации проводит анализ заявки, информации, предоставленной заявителем и собранной при экспертизе, акта аттестации, документов, подтверждающих выполнение мероприятий по устранению выявленных несоответствий (при их наличии), и прочей информации, полученной в связи с аккредитацией.

На основе анализа орган по аккредитации принимает решение об аккредитации либо об отказе в ней.

### ***Оформление, регистрация и выдача заявителю аттестата аккредитации с комплектом документов (либо отказа в аккредитации)***

При положительном решении орган по аккредитации оформляет, регистрирует и выдает заявителю аттестат аккредитации с приложением к

нему утвержденной области аккредитации и согласованных Положения об испытательной лаборатории и Паспорта испытательной лаборатории.

В аттестате аккредитации устанавливают срок его действия: при первичной аккредитации – не более трех лет, при аккредитации на новый срок – не более пяти лет.

Контроль за соответствием испытательной лаборатории критериям аккредитации включает в себя внутренние проверки, проводимые испытательной лабораторией, и инспекционный контроль, проводимый органом по аккредитации.

#### **1.4. Документы аккредитованной лаборатории**

Как отмечалось выше, при подготовке лаборатории к аккредитации необходимо подготовить проекты трех основных документов лаборатории:

- Руководство по качеству;
- Положение о лаборатории;
- Паспорт лаборатории.

При аккредитации эти документы согласовываются в установленном порядке.

##### **1.4.1. Руководство по качеству**

Главным документом, подтверждающим наличие и функционирование системы менеджмента качества, а также выполнение технических требований в лаборатории, является «Руководство по качеству» – документ лаборатории, имеющий обязательный характер.

С учётом ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 и других документов по аккредитации «Руководство по качеству» лаборатории, как правило, содержит следующие разделы:

1. Оглавление (содержит названия разделов, систему их нумерации и номера страниц);
2. Общие положения (информация о назначении «Руководства по качеству»; об организации или структурном подразделении, в котором действует «Руководство по качеству»; о сроке его действия, порядке утверждения; приводят наименования документов, в соответствии с которыми разработано «Руководство по качеству»);
3. Термины и определения (даётся расшифровка таких понятий, как ответственный за обеспечение качества, система менеджмента лаборатории, рабочая инструкция, технический руководитель, управляющий лабораторией и др.);
4. Организация (содержит сведения об организации и структуре лаборатории; информацию о взаимосвязи подразделений лаборатории с указанием их административно-функциональной подчинённости);

5. Система менеджмента (содержит сведения о политике в области качества; заявление руководства организации и лаборатории, определяющее цели функционирования, обязательства руководства, порядок доведения политики до каждого сотрудника);

6. Персонал (приводится характеристика состава и квалификации работников в зависимости от занимаемой должности, указывается образование, дополнительная квалификация, наличие публикаций и др.);

7. Помещения, условия окружающей среды (приводятся сведения обо всех помещениях, способах поддержания необходимых условий);

8. Приобретение услуг и запасов (указывается материально-техническое обеспечение; порядок оснащения лаборатории оборудованием, СО, реактивами, материалами);

9. Управление оборудованием и материалами (порядок приобретения, ввода в эксплуатацию, техническом обслуживании, списании, порядке аттестации, поверки, градуировки оборудования; степень обеспеченности СО, порядок приобретения и хранения, соответствующие требованиям НД);

10. Управление документацией (рассматриваются документы лаборатории и способы управления ими:

- документы аккредитованной лаборатории (Положение, Паспорт, Руководство по качеству);

- документы на объекты и методы аналитических работ, устанавливающие показатели качества анализируемых объектов, документы на методы выполнения аналитических работ (методики количественного химического анализа, качественного анализа и т. д.), документы на методы отбора проб;

- документы по обеспечению качества аналитических работ, документы системы обеспечения единства измерений, методические документы лаборатории (стандарты организации, инструкции, планы-графики, распоряжения);

- рабочие документы (журналы, отчёты, протоколы и т. д.).

11. Методики испытаний и оценка пригодности методик (содержит сведения о структуре документов, области их применения, о процедурах проверки пригодности методик, о проверке приемлемости и др.);

12. Прослеживаемость измерений (процедуры обеспечивающие прослеживаемость);

13. Отбор проб объектов аналитического контроля (содержит информацию о путях поступления проб и способах отбора, оформления документов по отбору проб);

14. Обращение с пробами объектов аналитического контроля (приводится порядок работы с анализируемым объектом и управление

регистрацией данных, включая информацию о движении проб в лаборатории и работ с ними);

15. Отчетность о результатах (сведения о порядке оформления документов с результатами анализов);

16. Обеспечение качества результатов испытания (приводят информацию о действующей в лаборатории системе контроля качества всех видов аналитических работ, которая в зависимости от вида аналитических работ может предусматривать реализацию одной или нескольких процедур контроля в организации);

17. Улучшение (процедуры, подтверждающие улучшение качества работы лаборатории);

18. Внутренние проверки (контроль правильности применения технической документации; оперативный контроль качества испытаний для оперативного реагирования на процесс испытаний; статистический контроль качества результатов измерений с целью подтверждения стабильности результатов измерений, объективной оценки фактического состояния и принятия управляющих воздействий для поддержания качества испытаний на надлежащем уровне; контроль качества результатов испытаний при смене оборудования, выходе его из ремонта);

19. Управление работами, несоответствующими установленным требованиям (указывается порядок выявления и регистрации несоответствий, разработка процедур устранения несоответствий);

20. Предупреждающие и корректирующие действия (отмечается, что в лаборатории проводится устранение несоответствий, выявленных при внутренних и внешних аудитах системы качества по утверждённым рабочим инструкциям);

21. Анализ со стороны руководства (приводится порядок анализа руководством лаборатории действующей в лаборатории системы менеджмента, периодичность проверок, порядок регистрации результатов анализа со стороны руководства, намеченных мероприятий и результатов их выполнения);

22. Претензии (отражаются обязанности, полномочия, порядок действий персонала по рассмотрению рекламаций заказчиков к качеству аналитических работ, порядке регистрации информации по всем рекламациям и предпринятым корректирующим действиям);

23. Анализ запросов заявок на подряд и контрактов (приводится порядок согласования технических, финансовых и других аспектов, оформления контрактов (договоров) с заказчиками);

24. Заключение субподрядов на проведение работ (сведения о работах, выполняемых по договорам, о порядке оформления договоров, контроле качества работ субподрядчика);

25. Обслуживание заказчиков (порядок работ, согласование отклонений, обеспечение конфиденциальности);

26. Управление записями (работа с данными по качеству и данными по техническим вопросам, порядок ведения записей);

27. Внесение изменений (описание порядка подготовки, утверждения, регистрации и внесении изменений в документы системы качества).

«Руководство по качеству» утверждается руководителем организации (предприятия), доводится до сведения всего персонала лаборатории и является основным обязательным документом, регламентирующим работу лаборатории.

#### **1.4.2. Положение об аккредитованной лаборатории**

Этот документ разрабатывается на основе действующего «Положения о лаборатории» с учётом требований ГОСТР ИСО/МЭК 17025 и других рекомендаций.

Как правило, рекомендуются следующие разделы «Положения о лаборатории»:

1. Введение (указываются срок действия, документы, в соответствии с которыми разработано положение, область распространения);

2. Структура (указываются данные об организации, в структуру которой входит лаборатория; административная подчинённость лаборатории; документы, которыми руководствуется лаборатория при организации работ; условия, необходимые для деятельности лаборатории);

3. Область аккредитации (отражаются цели и задачи, решаемые лабораторией; сведения о видах деятельности, аналитических работ, назначение);

4. Функции лаборатории (приводится перечень функций, реализуемых в деятельности лабораторий и функций персонала при выполнении работ в области аккредитации);

5. Права лаборатории (указываются права, переданные лаборатории юридическим лицом);

6. Обязанности (отражается информация о выполнении требований федеральных законов, законодательных актов и нормативных документов; перечисляются обязанности, которые должны выполнять лаборатории при реализации своих задач и функций, в том числе обеспечение достоверности, объективности и требуемой точности результатов аналитических работ);

7. Ответственность (содержит заявление о персональной ответственности руководства лаборатории за реализацию переданных прав, выполнение функций и обязанностей, возложенных на лабораторию);

8. Взаимодействие (приводится порядок взаимодействия с руководством и внутренними подразделениями организации, взаимодействие с другими организациями и взаимодействие со структурными элементами системы аккредитации аналитических лабораторий);

9. Финансовое обеспечение (описывается порядок заключения контрактов, оформление плановых работ, порядок оплаты работ и взаиморасчётов по работам, выполняемым для сторонних организаций).

#### **1.4.3. Паспорт аккредитованной лаборатории**

В Паспорте аккредитованной лаборатории должны быть представлены информационные данные и отражены следующие сведения:

- информационные данные;
- область аккредитации;
- перечень документов, применяемых в лаборатории;
- объекты и методики аналитического контроля;
- сведения о средствах измерений;
- сведения об испытательном оборудовании;
- сведения о стандартных образцах;
- сведения о вспомогательном оборудовании;
- сведения о составе и квалификации персонала;
- сведения о производственных помещениях и др.

Сведения представляют в виде отдельных форм в зависимости от закрепляемой области аккредитации. В паспорт вносятся только те сведения, которые имеют отношение к области аккредитации лаборатории. Изменения, вносимые в паспорт в процессе функционирования аккредитованной лаборатории, оформляют в виде дополнений к Паспорту, утверждённых руководителем лаборатории.

Аккредитованные лаборатории обязаны выполнять работу чётко в соответствии с областью аккредитации и поддерживать соответствие установленным требованиям. Ответственности аккредитованных лабораторий посвящена одна из статей закона «О техническом регулировании», по которой аккредитованная испытательная лаборатория (центр) в соответствии с законодательством Российской Федерации и договором несет ответственность за недостоверность или необъективность результатов исследований (испытаний) и измерений.

#### **1.5. Государственный метрологический надзор**

В соответствии с новой редакцией Федерального закона № 102-ФЗ от 26.06.2008 «Об обеспечении единства измерений» [8], *государственный метрологический надзор* – это контрольная деятельность в сфере

государственного регулирования обеспечения единства измерений, осуществляемая уполномоченными федеральными органами исполнительной власти и заключающаяся в систематической проверке соблюдения установленных законодательством Российской Федерации обязательных требований, а также в применении установленных законодательством Российской Федерации мер за нарушения, выявленные во время надзорных действий.

#### **1.5.1. Общая характеристика и сферы распространения государственного метрологического надзора**

Государственный метрологический надзор осуществляется за:

- соблюдением обязательных требований в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений к измерениям, единицам величин, а также к эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений при их выпуске из производства, ввозе на территорию Российской Федерации, продаже и применении на территории Российской Федерации;
- наличием и соблюдением аттестованных методик (методов) измерений;
- соблюдением обязательных требований к отклонениям количества фасованных товаров в упаковках от заявленного значения.

Государственный метрологический надзор распространяется на деятельность юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, осуществляющих:

- измерения, относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений;
- выпуск из производства предназначенных для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений эталонов единиц величин, стандартных образцов и средств измерений, а также их ввоз на территорию Российской Федерации, продажу и применение на территории Российской Федерации;
- расфасовку товаров.

К сферами распространения государственного метрологического надзора в соответствии с этим законом [8] относятся сферы государственного регулирования.

Сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений распространяется на измерения, к которым установлены обязательные требования и которые выполняются при:

- осуществлении деятельности в области здравоохранения;
- осуществлении ветеринарной деятельности;
- осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды;

- осуществлении деятельности по обеспечению безопасности при чрезвычайных ситуациях;
- выполнении работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда;
- осуществлении производственного контроля за соблюдением установленных законодательством Российской Федерации требований промышленной безопасности к эксплуатации опасного производственного объекта;
- осуществлении торговли и товарообменных операций, выполнении работ по расфасовке товаров;
- выполнении государственных учетных операций;
- оказании услуг почтовой связи и учете объема оказанных услуг электросвязи операторами связи;
- осуществлении деятельности в области обороны и безопасности государства;
- осуществлении геодезической и картографической деятельности;
- осуществлении деятельности в области гидрометеорологии;
- проведении банковских, налоговых и таможенных операций;
- выполнении работ по оценке соответствия промышленной продукции и продукции других видов, а также иных объектов установленным законодательством Российской Федерации обязательным требованиям;
- проведении официальных спортивных соревнований, обеспечении подготовки спортсменов высокого класса;
- выполнении поручений суда, органов прокуратуры, государственных органов исполнительной власти;
- осуществлении мероприятий государственного контроля (надзора).

В соответствии с 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» [10] деятельность по государственному метрологическому надзору базируется на следующих принципах:

- административная и финансовая независимость органов госнадзора от контролируемых субъектов хозяйственной деятельности;
- соблюдение законности при проведении проверок; компетентность, честность, беспристрастность и ответственность госинспекторов;
- объективность выводов и принимаемых решений по итогам госнадзора (неотвратимость наказания юридических и физических лиц за выявленные нарушения);



- гласность проводимых проверок и их результатов с сохранением коммерческой тайны и «ноу-хау» проверяемых субъектов;
- выборочность проводимых проверок.

Проверки проводят должностные лица Ростехрегулирования – государственные инспекторы по обеспечению единства измерений РФ. Государственные инспекторы вправе беспрепятственно при предъявлении служебного удостоверения посещать объекты метрологической деятельности предприятия, относящиеся к сфере распространения государственного регулирования.

Проверки могут быть самостоятельными и совместными – с участием другого контрольно-надзорного органа.

Проверки могут быть плановыми (периодическими), внеплановыми (внеочередными) и повторными. *Плановые* проверки проводятся не реже 1 раза в 3 года в соответствии с графиком, составляемым Государственной метрологической службой. *Внеплановые* проверки проводятся по инициативе потребителей продукции, органов самоуправления, обществ защиты прав потребителей, торговых инспекций в целях выявления и устранения отрицательных последствий недостоверных результатов измерений. *Повторные* проверки проводятся в целях контроля за выполнением предписаний органов госнадзора, полученных предприятием после проведения предыдущей проверки.

Результаты каждой проверки оформляются актом. При обнаружении нарушений госинспектор составляет предписание об устранении обнаруженных нарушений.

#### **1.5.2. Госнадзор за средствами измерений в аналитических лабораториях**

Основным документом по этому виду работ является 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» [10].

Орган Государственной метрологической службы, осуществляющий проверку не позднее, чем за 5 дней до ее начала, информирует предприятие, на котором предполагается осуществить проверку, о календарных сроках ее проведения, а также приглашает в случае необходимости представителей других контрольно-надзорных органов.

Госинспекторы проверяют:

- наличие и полноту перечня средств измерений, подлежащих государственному метрологическому контролю и надзору;

- соответствие состояния средств измерений и условий их эксплуатации установленным техническим требованиям;
- наличие сертификата об утверждении типа средств измерений;
- наличие поверительного клейма или свидетельства о поверке, а также соблюдение межповерочного интервала.

В случае обнаруженных нарушений госинспектор имеет право:

- запрещать применение средств измерений неутвержденных типов, не соответствующих утвержденному типу, неповеренных средств измерений;
- изымать при необходимости средства измерений из эксплуатации;
- гасить поверительные клейма или аннулировать свидетельство о поверке в случаях, когда средство измерения дает неправильные показания или просрочен межповерочный интервал.

### ***1.5.3. Государственный метрологический контроль и надзор за состоянием и применением методик выполнения измерений***

Процедуры проведения такого надзора рассмотрены в ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений» [3].

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 деятельности, определенных Законом РФ «Об обеспечении единства измерений».

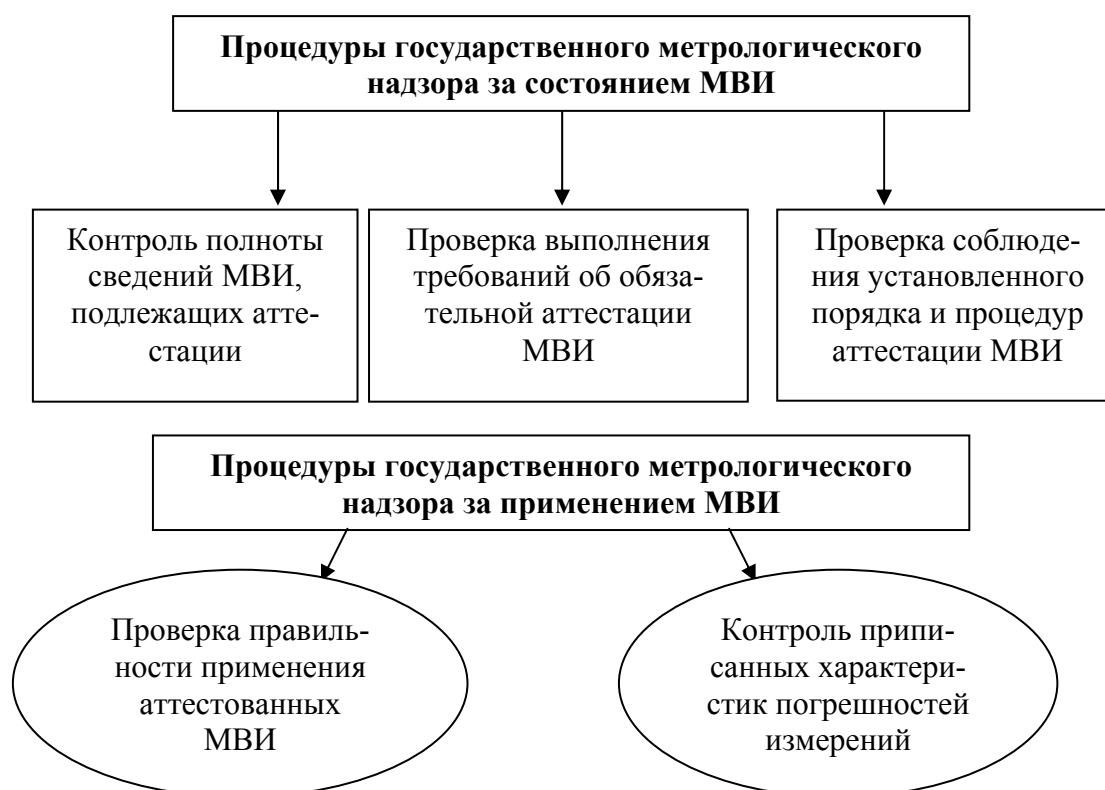
При осуществлении государственного метрологического надзора, выполняемого органами Государственной метрологической службы, либо метрологического надзора, выполняемого метрологическими службами юридических лиц, проверяют:

- наличие документа, регламентирующего МВИ, с отметкой или свидетельством об аттестации;
- наличие регистрационного кода МВИ по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, на документе, регламентирующем МВИ, применяемом 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 МВИ;
- соблюдение требований к процедуре контроля погрешности результатов измерений по МВИ, если такая процедура регламентирована;

- соответствие квалификации операторов, выполняющих измерения, регламентированной в документе МВИ;
- соблюдение требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.

При осуществлении государственного метрологического надзора проверяют наличие перечней документов на МВИ, а также наличие планов (графиков) отмены и пересмотра документов на МВИ, не удовлетворяющих требованиям стандарта ГОСТ Р 8.563 [3].

Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием и применением методик выполнения измерений приведены на рис. 1:



*Рис. 1. Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием и применением МВИ*

Проверка правильности применения аттестованных методик выполнения измерений осуществляется:

- за наличием документа, регламентирующего методику выполнения измерений;
- за соответствием применяемых средств измерений и других технических средств, условий, измерений, подготовкой и выполнением измерений, обработкой и оформлением их результатов;
- за соблюдением требований к процедуре контроля погрешности результатов измерений по методике выполнения измерений;

- за соответствием квалификации операторов, выполняющих измерение;
- за соблюдением требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.

Контроль приписанных характеристик погрешностей измерений включает в себя:

- 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 методиками выполнения измерений;
- анализ внутрилабораторного контроля качества испытаний.

## 1.6. Стандартизация – элемент системы технического регулирования

В соответствии с Федеральным законом «О техническом регулировании» [7] **стандартизация** – деятельность по установлению правил и характеристик в целях их добровольного многократного использования, направленная на достижение упорядоченности в сферах производства и обращения продукции и повышение конкурентоспособности продукции, работ или услуг. Основные функции стандартизации приведены на рис. 2.



Рис. 2. Функции стандартизации

**Стандарт** – документ, в котором в целях добровольного многократного использования устанавливаются характеристики продукции, правила осуществления и характеристики процессов проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнения работ или оказания услуг. Стандарт также может содержать правила и методы исследований (испытаний) и измерений, правила отбора образцов, требования к терминологии, символике, упаковке, маркировке или этикеткам и правилам их нанесения».

Существуют различные типы стандартов. Некоторые из них поддерживают единые методики проведения измерений и определения параметров. Другие позволяют специалистам разрабатывать совместимые или взаимодействующие технологии и продукцию.

В международной практике применяются следующие виды стандартов:

- **основополагающий стандарт**, имеющий широкую область распространения или содержащий общие положения для определенной области. Основополагающий стандарт может применяться непосредственно в качестве стандарта или служить основой для других стандартов;

- **стандарт терминов и определений** (терминологический стандарт), распространяющийся на термины, к которым, как правило, даются определения, а в некоторых случаях примечания, иллюстрации, примеры и т. д.;

- **стандарт методов испытаний**, устанавливающий методы испытаний, иногда дополненный другими положениями, касающимися испытаний, как, например, отбор проб, использование статистических методов и порядок проведения испытаний;

- **стандарт на продукцию**, устанавливающий требования, которым должна удовлетворять продукция или группа продукции, с тем, чтобы обеспечить ее соответствие своему назначению;

- **стандарт на процесс**, устанавливающий требования, которым должен удовлетворять процесс, с тем, чтобы обеспечить соответствие процесса его назначению;

- **стандарт на совместимость**, устанавливающий требования, касающиеся совместимости продукции или систем в местах их сочленения;

- **стандарт с открытыми значениями, неидентифицирующий стандарт**, содержащий перечень характеристик, для которых должны быть указаны значения или другие данные для конкретизации продукции, процесса или услуги.

Стандартизация в качестве одного из элементов технического регулирования обеспечивает весомый вклад в экономическое развитие страны.

Положительные моменты практики использования стандартов представлены на рис. 3, приведенном в учебном пособии [11].

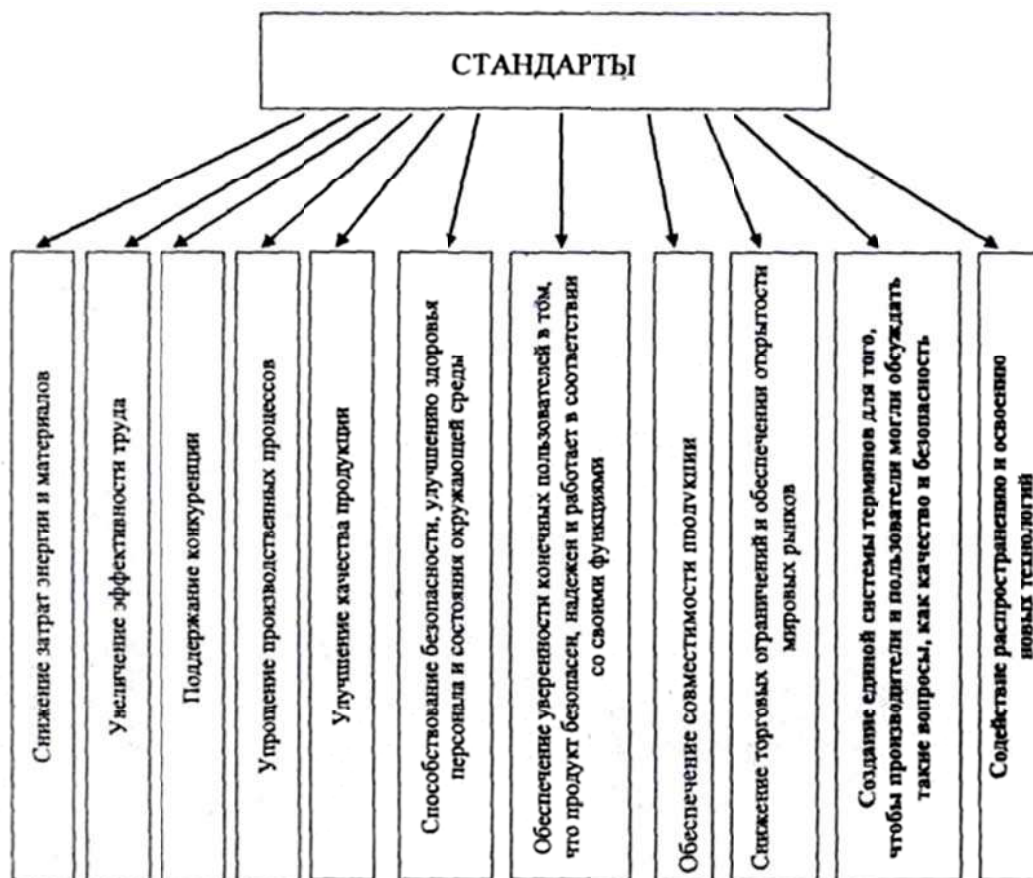


Рис. 3. Преимущества использования стандартов

**Основными целями стандартизации** являются:

- повышение уровня безопасности жизни и здоровья граждан, имущества физических и юридических лиц, государственного и муниципального имущества, объектов с учетом риска возникновения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера, повышения уровня экологической безопасности, безопасности жизни или здоровья животных и растений;
- обеспечение конкурентоспособности и качества продукции (работ, услуг), единства измерений, рационального использования ресурсов, взаимозаменяемости технических средств (машины оборудования, их составных частей, комплектующих изделий и материалов), технической и информационной совместимости, сопоставимости результатов исследований (испытаний) и измерений технических и экономико-статистических данных, проведения анализа характеристик продукции, (работ, услуг), исполнения государственных заказов, добровольного подтверждения соответствия продукции (работ, услуг);

- содействие соблюдению требований технических регламентов;
- создание систем классификации и кодирования технико-экономической и социальной информации, систем каталогизации продукции (работ, услуг), систем обеспечения качества продукции (работ, услуг), систем поиска и передачи данных, содействия проведению работ по унификации.

Стандартизация как наука и как вид деятельности базируется на определенных исходных положениях – принципах. Принципы отражают основные закономерности процесса разработки стандартов, обосновывают ее необходимость в управлении народным хозяйством, определяют условия эффективной реализации и тенденции развития. Согласно ФЗ «О техническом регулировании» [7] стандартизация осуществляется в соответствии со следующими **принципами**:

- добровольное применение стандартов;
- максимальный учет при разработке стандартов законных интересов заинтересованных лиц;
- применение международного стандарта как основы (как правило) для разработки национального стандарта;
- недопустимость создания препятствий производству и обращению продукции, выполнению работ и оказанию услуг в большей степени, чем это минимально необходимо для выполнения целей стандартизации;
- недопустимость установления таких стандартов, которые противоречат техническим регламентам;
- обеспечение условий для единообразного применения стандартов.

Законом «О техническом регулировании» установлен новый подход к стандартизации, характеризующийся изменением статуса стандартов.

Таблица 1

*Документы по стандартизации*

ДО	ПОСЛЕ
введения Федерального закона «О техническом регулировании»	
1. Государственный стандарт РФ (ГОСТ Р)	Национальные стандарты
2. Международный стандарт	
3. Региональный стандарт	
4. Межгосударственный стандарт (ГОСТ)	
5. Национальный стандарт	
6. Отраслевой стандарт	
7. Отраслевой стандарт	Стандарты организации
8. Стандарт предприятия	
9. Стандарт научно-технического инженерного общества	

Окончание табл. 1

ДО	ПОСЛЕ
10. Общероссийский классификатор	Общероссийский классификатор
11. Правила	Правила стандартизации
12. Рекомендации в области стандартизации	Нормы и рекомендации в области стандартизации
13. ---	Свод правил
14. ---	Международные стандарты, региональные стандарты, региональные своды правил, стандарты иностранных государств и своды правил иностранных государств, зарегистрированные в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов
15. ----	Надлежащим образом заверенные переводы на русский язык международных стандартов, региональных стандартов, региональных сводов правил, стандартов иностранных государств и сводов правил иностранных государств, принятые на учет национальным органом Российской Федерации по стандартизации

Таблица 2

*Двухуровневая система НД*

Технический регламент	Стандарт
<b>Применение</b>	
Обязательные требования	Добровольная основа
<b>Утверждается</b>	
Международным договором РФ, Федеральным законом, Указом Президента РФ, Постановлением Правительства РФ	Национальным органом по стандартизации (организацией)
<b>Цели</b>	
1. Защита жизни или здоровья граждан, имущества физических или юридических лиц, государственного или муниципального имущества; 2. Охрана окружающей среды, жизни или здоровья животных и растений; 3. Предупреждение действий, вводящих в заблуждение приобретателей.	Цели стандартизации (статья 11 ФЗ «О техническом регулировании»)



Как видно из рисунка, среди новых нормативных документов нет отраслевых стандартов. Но поскольку они содержат большой объем полезной научно-технической информации и производственного опыта, то их целесообразно пересмотреть в качестве национальных стандартов или стандартов организации, частично отменить, но основной массив должен перейти в новый вид документов – своды правил.

Согласно Закону **свод правил** – это документ в области стандартизации, в котором содержатся технические правила и (или) описание процессов проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации продукции и который применяется на добровольной основе.

### 1.7. Обеспечение единства измерений

Измерения являются одним из путей познания природы человеком. Они являются основой научных знаний, служат для учета материальных ресурсов, обеспечения требуемого качества, взаимозаменяемости деталей и узлов, совершенствования технологии, охраны здоровья и обеспечения безопасности труда и для многих других отраслей человеческой деятельности. Измерения количественно характеризуют окружающий материальный мир, раскрывая действующие в природе закономерности. Об этом сказал основоположник отечественной метрологии Дмитрий Иванович Менделеев: *«Наука начинается... с тех пор, как начинают измерять....Точная наука немыслима без меры»*. Известно аналогичное высказывание и основоположника английской метрологии Томсона: *«Каждая вещь известна лишь в той степени, в какой ее можно измерить»*.

Директор Международного бюро мер и весов профессор Эндрю Воллард писал: «Экономический успех страны зависит от ее способности производить и продавать точно измеренные и испытанные товары и услуги. Метрология играет центральную роль для производителей, поставщиков и потребителей товаров и услуг. Все слои общества должны иметь уверенность в точности и надежности измерений, сделанных на нужном уровне точности».

Измерениями в России занимаются десятки миллионов человек. Без получения посредством измерений достаточно полных и достоверных сведений было бы невозможно достигнуть крупнейших научных и практических результатов в области использования атомной энергии, освоения космоса, в области создания новых материалов с заранее заданными свойствами и обеспечении качества продукции и услуг.

**Качество** – это совокупность характеристик объекта, которые придают ему способность удовлетворять установленные или предполагае-

мые потребности. При этом объектами могут быть продукция, деятельность или процесс, услуги, системы и др.

Надлежащее качество может быть достигнуто совокупной деятельностью стандартизации, метрологии и оценки соответствия.

Каждый из указанных видов деятельности связан с двумя другими, но они имеют общую часть – качество (рис. 4).

Каждый объект описывается совокупностью характеристик, которые подлежат нормированию, т. е. являются объектами метрологии, а объекты подвергаются различным испытаниям для подтверждения характеристик заданным требованиям, т. е. оценке соответствия.

Результаты испытаний в свою очередь основываются на достоверных результатах измерений во время испытаний, единство которых обеспечивается и гарантируется Российской системой измерений.

Таким образом, система измерений является объективным инструментом для обеспечения и оценки качества продукции и услуг через стандарты, метрологическое обеспечение производства и испытаний.



*Рис. 4. Система обеспечения качества*

Связь метрологии со стандартизацией выражается, прежде всего, в стандартизации единиц измерений, системы государственных эталонов, средств измерений и методов поверок, в создании стандартных образцов свойств и состава веществ. В свою очередь стандартизация опирается на метрологию, обеспечивающую правильность и сопоставимость результатов испытаний материалов и изделий, а также заимствует из метрологии методы определения и контроля качества.

В решении задачи обеспечения качества измерений основная роль принадлежит **метрологии** – науке об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и требуемой точности. Решение задачи дости-

гается путем создания государственных эталонов, «привязки» к ним проводимых измерений и установления метрологических правил и норм по отношению к измерениям и средствам измерений. Если не соблюдается единство измерений, даже самые «тонкие» измерения, проводимые с помощью правильно подобранных средств измерений, не дадут необходимых результатов.

Единство измерений является одним из важнейших условий эффективности исследования и разработок, управления производством и другими объектами, диагностики и лечения болезней, достоверного учета материальных и энергетических ресурсов, контроля качества продукции, условий безопасности труда и охраны окружающей среды, надежности работы связи и транспорта, обороны государства.

Единство измерений – это состояние измерений, характеризующееся тем, что их результаты выражаются в узаконенных единицах, размеры которых в установленных пределах равны размерам единиц, воспроизводимых первичными эталонами, а погрешности результатов измерений известны и с заданной вероятностью не выходят за установленные пределы [8].

Иными словами, единство измерений основано на четырех основных принципах:

- результаты выражены в узаконенных единицах;
- размер единиц, хранимых средствами измерений, равен размерам единиц, воспроизводимых первичными эталонами;
- погрешности результатов измерений известны;
- погрешности измерений не выходят за установленные пределы.

Без выполнения этих условий невозможно добиться единства измерений. Наиболее важным условием обеспечения единства измерений является «привязка» измерений к государственным эталонам, что, в соответствии со стандартами ИСО серий 9000, является обязательным условием в обеспечении качества продукции, процессов и услуг.

**Прослеживаемость** – свойство эталона единицы величины или средства измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении их связи с государственным первичным эталоном соответствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки, калибровки средств измерений.

В соответствии с Законом РФ «Об обеспечении единства измерений» [8], единство измерений сегодня рассматривается как одно из важнейших условий эффективности исследования и разработок, управления производством и другими объектами, диагностики и лечения болезней, достоверного учета материальных и энергетических ресурсов, контроля качества продукции, условий безопасности труда и охраны окружаю-

щей среды, надежности работы связи и транспорта, обороны государства, а Государственная система обеспечения измерений должна трактоваться как государственная система управления деятельностью по обеспечению единства измерений.

Основная цель ГСИ – создание на межотраслевом уровне правовых, нормативных, организационных, технических и экономических условий, необходимых для решения задач по обеспечению возможности всем отраслям, предприятиям, организациям, исследователям, специалистам во всех сферах деятельности правильно оценивать точность выполняемых ими измерений, а также, что не менее важно, оценивать влияние точности измерений на правильность, основанную на результатах измерений, информации о свойствах веществ и материалов, о количестве и качестве материальных и энергетических ресурсов, сырья, материалов, полуфабрикатов продукции, о характеристиках процессов и явлений.

Гарантией надежного функционирования ГСИ является четкое взаимодействие составляющих ее подсистем – правовой, организационной и технической.

В процессе осуществляемой в нашей стране административной реформы сформировалась организационная структура Государственной системы измерений (ГСИ), представленная на рис. 5 [11].

Основная функция Правительства Российской Федерации в области обеспечения единства измерений заключается в формировании в стране такого положения, при котором обеспечивается доверие к результатам измерений и эффективная защита от недостоверных измерений, а также непрерывное развитие метрологии, достаточное для решения приоритетных, перспективных задач в жизненно важных сферах Российской Федерации.

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) выполняет функции по оказанию государственных услуг и управлению государственным имуществом в сфере метрологии, осуществлению государственного метрологического надзора, а также по межотраслевой и межведомственной координации в области обеспечения единства измерений и по взаимодействию в установленном порядке с международными организациями в сфере метрологии.

Выполнение своих функций Росстандарт осуществляет с помощью организационной структуры, изображенной на рис. 5 и включающей:

- национальные метрологические институты;
- государственные службы по обеспечению единства измерений в Российской Федерации;
- центры стандартизации и метрологии в субъектах Федерации, выполняющие функции органов государственной метрологической службы;

- 
- The diagram illustrates the organizational structure and regulatory framework of the Federal Service for Technical Regulation (Roshtekhregulirovaniye) in Russia. At the top is the **ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ** (Government of the Russian Federation). Below it, the **МИНПРОМТОРГ РОССИИ** (Ministry of Industry and Trade of Russia) and **РОСТЕХРЕГУЛИРОВАНИЕ** (Federal Service for Technical Regulation) are shown. The Ministry of Industry and Trade oversees the **Министерства РФ, Федеральные службы, Федеральные агентства** (Ministries of the Russian Federation, Federal services, Federal agencies) and the **Метрологические службы ФОИВ** (Metrological services of the Federal Agency for Technical Regulation). The Federal Service for Technical Regulation is connected to **Международные организации** (International organizations) including **МБМВ, МОЗМ, КООМЕТ, ЕВРОМЕТ, ИЛАК, ИСО, МЭК** (BIPM, OIML, COOMET, EURAMET, ILAC, ISO, IEC). The Federal Service for Technical Regulation also oversees the **Территориальные органы** (Territorial bodies), **Национальные метрологические институты** (National metrological institutes), **Государственная метрологическая служба** (State metrological service), **ГСССД** (Federal Scientific Center for Standards), **ГССО** (Federal Scientific Center for Standards), and **ГСВЧ** (Federal Scientific Center for Standards). The State metrological service oversees the **Метрологические службы юридических лиц** (Metrological services of legal entities) and **Аккредитуемые организации в области метрологии** (Accredited organizations in the field of metrology). The bottom of the diagram shows the **Средства измерений (более 1.0 млрд. шт.); измерительные процессы, деятельность, связанная с измерениями** (Measuring instruments (more than 1.0 billion units); measuring processes, activities related to measurements).

## Контрольные вопросы

- 36

## 2. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### 2.1. Историческая справка

*Метрологическое обеспечение* – это цикл мероприятий, правил, действий, направленных на получение достоверных, правильных, точных и воспроизводимых результатов измерений (анализа, контроля и т. п.), по которым можно судить о продукции, включая качество и её безопасность.

Первым нормативным документом можно считать РД 50-674-88 «Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения» [12]. Этот документ предназначен для метрологических институтов Ростехрегулирования, Центров метрологии, стандартизации и сертификации. В лаборатории он практически не применяется. Этот документ так формулирует основные виды работ по метрологическому обеспечению:

- составление справочных данных;
- создание стандартных образцов, эталонов, образцовых средств и т. д.;
- оформление нормативной документации, и т. д.

Начиная с момента аккредитации лабораторий, процесс метрологического обеспечения встал на первый план, но это касалось в основном экологических и экоаналитических лабораторий, которые готовились к аккредитации в Системе аккредитации аналитических лабораторий.

В 1998 году появился нормативный документ ГОСТ Р 51232-98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества» [13]. В этом стандарте впервые, конкретно для лаборатории указывалось, 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 внутрिलाбораторного контроля;
- актуализация нормативной документации;
- повышение квалификации сотрудников.

В 2000 г. введен в действие ГОСТ Р 51672-2000 «Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения» [14]. Этот документ предназначен для ла-

бораторий, которые проводят различные измерения и испытания продукции, для которой будет подтверждаться ее соответствие требованиям нормативных документов. Этот стандарт подробно рассматривает все вышеперечисленные позиции по метрологическому обеспечению, которые относятся к сфере государственного регулирования в соответствии с законом РФ «Об обеспечении единства измерений». Ссылки по метрологическому обеспечению даются также и в широко используемом в лабораториях ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 «Общие требования к компетентности испытаний и калибровочных лабораторий» [6].

Рассмотрим вышеперечисленные требования по метрологическому обеспечению более подробно.

## **2.2. Средства измерений и их поверка**

Под **средством измерения** понимается техническое средство (или их комплекс), предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящие и (или) хранящие единицу физической величины, размер которой принимается неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени.

Рассмотрим кратко информацию о средствах измерения и их метрологического сопровождения, поскольку в лабораториях должны использоваться только допущенные к применению средства измерений, проходящие периодическую поверку.

### **2.2.1. Проведение испытаний и утверждение типа средств измерений**

Согласно ПР 50.2.009 – 94 [15] утверждение типа средств измерений проводится в целях обеспечения единства измерений в стране, 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 сертификата об утверждении типа.

Испытания средств измерений проводятся государственными научными метрологическими центрами, аккредитованными в качестве государственных центров испытаний средств измерений. Решением органа Ростехрегулирования в качестве государственных центров испыта-

ний средств измерений могут быть аккредитованы специализированные организации также и вне системы Ростехрегулирования. Например, ряд средств измерений медицинского назначения проходят государственные испытания в центрах системы Минздрава РФ. Испытания проводят по утвержденной программе, которая предусматривает определение метрологических характеристик конкретных образцов средств измерений и экспериментальную апробацию методики поверки.

Органом Ростехрегулирования установлен порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений, который распространяется на средства измерений, в том числе измерительные системы (комплексы), подлежащие применению в сферах государственного регулирования, установленных в Законе «Об обеспечении единства измерений».

Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений включает:

- испытания средств измерений для целей утверждения их типа;
- принятие решения об утверждении типа, его государственную регистрацию и выдачу сертификата об утверждении типа;
- испытания средств измерений на соответствие утвержденному типу при контроле соответствия средств измерений утвержденному типу;
- признание утверждения типа или результатов испытаний типа средств измерений, проведенных компетентными организациями зарубежных стран;
- информационное обслуживание потребителей измерительной техники.

При испытаниях средств измерений для целей утверждения их типа органы Ростехрегулирования проверяют соответствие технической документации и технических характеристик средств измерений требованиям технического задания, технических условий и распространяющихся на них нормативных и эксплуатационных документов, включающих методики поверки средств измерений.

На испытания заявитель представляет:

- образец (образцы) средств измерений;
- программу испытаний типа, утвержденную государственным центром испытаний средств измерений;
- технические условия (если предусмотрена их разработка), подписанные руководителем организации-разработчика;
- эксплуатационные документы, а для средств измерений, подлежащих импорту, комплект документации фирмы-изготовителя, прилагаемый к поставляемому средству измерений, с переводом на русский язык;



- нормативный документ по поверке при отсутствии раздела «Методика поверки» в эксплуатационной документации;
- описание типа с фотографиями общего вида;
- документ организации-разработчика о допустимости опубликования описания типа в открытой печати.

При положительных результатах проведенных испытаний государственный центр испытаний средств измерений утверждает (согласовывает) методику поверки, согласовывает описание типа и составляет акт испытаний средств измерений для Целей утверждения их типа.

После рассмотрения органом Ростехрегулирования представленных документов принимается решение об утверждении типа средств измерений, осуществляется его регистрация и формируется дело в Государственном реестре.

Орган Ростехрегулирования направляет сертификат об утверждении типа заявителю, представившему средства измерений на испытания.

### **2.2.2. Реестр средств измерения**

Государственный реестр средств измерений (далее – Государственный реестр) предназначен для регистрации средств измерений, типы которых утверждены органом Ростехрегулирования, и состоит из следующих разделов:

- «Средства измерений, типы которых утверждены органом Ростехрегулирования»;
- «Сертификаты об утверждении типа средств измерений»;
- «Средства измерений военного назначения, типы которых утверждены органом Ростехрегулирования»;
- «Единичные экземпляры средств измерений, типы которых утверждены органом Ростехрегулирования»;
- «Государственные центры испытаний средств измерений, аккредитованные органом Ростехрегулирования».

Государственный реестр является источником официальной информации о результатах работ по испытаниям и утверждению типа средств измерений.

Государственный реестр ведется в целях:

- учета средств измерений утвержденных типов и создания централизованных фондов информационных данных о средствах измерений, допущенных к производству, выпуску в обращение и применению в Российской Федерации;
- учета выданных сертификатов об утверждении типа средств измерений и аттестатов аккредитованных государственных центров испытаний средств измерений;

- регистрации аккредитованных государственных центров испытаний средств измерений;
- учета типовых программ испытаний средств измерений для целей утверждения типа;
- организации информационного обслуживания заинтересованных юридических и физических лиц, в том числе национальных метрологических служб стран, принимающих участие в сотрудничестве по взаимному признанию результатов испытаний и утверждения типа средств измерений.

Ведение Государственного реестра возложено на ВНИИМС – Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (г. Москва).

Следует отметить, что отмеченные выше правила заменяются на новые документы [16–18], которые будут введены в действие с 2011 г.

### **2.2.3. Поверка средств измерения**

Средства измерений, используемые в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений подлежат обязательной поверке при выпуске из производства или ремонта, при ввозе по импорту и эксплуатации. В отличие от процедуры утверждения типа, в которой участвует типовой представитель средства измерений, поверке подлежит каждый экземпляр средства измерений.

**Поверка средств измерений** – совокупность операций, выполняемых органами Государственной метрологической службы (другими уполномоченными органами, организациями) с целью определения и подтверждения соответствия средств измерений установленным техническим требованиям [19].

Согласно закону «Об обеспечении единства измерений» – поверка средств измерений – совокупность операций, выполняемых в целях подтверждения соответствия средств измерений метрологическим требованиям.

Порядок проведения поверки средств измерений регламентируется Правилами ПР 50.2.006–94 «Правила по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения поверки средств измерения» [19]. Правила распространяются на средства измерений, подлежащие применению в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, в соответствии с законом «Об обеспечении единства измерений» и устанавливают требования к организации и порядку проведения поверки средств измерений.

Средства измерений, предназначенные для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, до

ввода в эксплуатацию, а также после ремонта подлежат первичной поверке, а в процессе эксплуатации – периодической поверке. Применяющие средства измерений в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели обязаны своевременно представлять эти средства измерений на поверку.

Поверку средств измерений осуществляют аккредитованные в установленном порядке в области обеспечения единства измерений юридические лица и индивидуальные предприниматели.

Поверка производится в соответствии с методикой поверки, требования к которой установлены в [19].

Результатом поверки является подтверждение пригодности средства измерений к применению или признание средства измерений непригодным к применению. Если средство измерений по результатам поверки признано пригодным к применению, то на него или на техническую документацию наносится оттиск поверительного клейма или выдается «Свидетельство о поверке». Если средство измерений по результатам поверки признано непригодным к применению, оттиск поверительного клейма гасится, «Свидетельство о поверке» аннулируется, выписывается «Извещение о непригодности» или делается соответствующая запись в технической документации.

Средства измерений подвергаются первичной, периодической, внеочередной и инспекционной поверке.

Первичной поверке подлежат средства измерений утвержденных типов при выпуске из производства и ремонта, при ввозе по импорту. Первичной поверке могут не подвергаться средства измерений при ввозе по импорту на основании заключенных международных соглашений (договоров) о признании результатов поверки, произведенной в зарубежных странах.

Периодической поверке подлежат средства измерений, находящиеся в эксплуатации или на хранении, через определенные межповерочные интервалы. Конкретные перечни средств измерений, подлежащих поверке, составляют юридические и физические лица – владельцы средств измерений. Периодическую поверку должен проходить каждый экземпляр средств измерений. Периодической поверке могут не подвергаться средства измерений, находящиеся на длительном хранении. Результаты периодической поверки действительны в течение межповерочного интервала, который устанавливается при утверждении типа.

Периодическая поверка может производиться на территории пользователя, органа Государственной метрологической службы или юридического лица, аккредитованного на право поверки. Место поверки

выбирает пользователь средств измерений, исходя из экономических факторов и возможности транспортировки поверяемых средств измерений и эталонов.

Внеочередную поверку производят при эксплуатации (хранении) средств измерений при:

- повреждении знака поверительного клейма, а также в случае утраты свидетельства о поверке;
- вводе в эксплуатацию средств измерений после длительного хранения (более одного межповерочного интервала);
- проведении повторной юстировки или настройки, известном или предполагаемом ударном воздействии на средство измерений или неудовлетворительной работе прибора.

Инспекционную поверку производят для выявления пригодности к применению средств измерений при осуществлении государственного метрологического надзора.

#### **2.2.4. Калибровка средств измерения**

Калибровка средства измерения – совокупность операций, выполняемых в целях определения действительных значений метрологических характеристик средств измерений [8].

Средства измерений, не подлежащие поверке, могут подвергаться калибровке при выпуске из производства или ремонта, при ввозе по импорту, при эксплуатации, прокате и продаже, в соответствии с правилами ПР 50.2.016-94 [20].

Калибровка средств измерений производится метрологическими службами юридических лиц с использованием эталонов, соподчиненных государственным эталонам единиц величин. Результаты калибровки средств измерений удостоверяются калибровочным знаком, наносимым на средства измерений, или сертификатом о калибровке, а также записью в эксплуатационных документах.

На основе договоров, заключаемых с государственными научными метрологическими центрами или органами Государственной метрологической службы, заинтересованные метрологические службы юридических лиц могут быть аккредитованы на право проведения калибровочных работ. В этих случаях аккредитованным метрологическим службам юридических лиц предоставляется право выдавать сертификаты о калибровке от имени органов и организаций, которые их аккредитовали.

Калибровочная деятельность аккредитованных метрологических служб юридических лиц контролируется государственными научными метрологическими центрами или органами Государственной метрологической службы в соответствии с условиями заключенных договоров.

Порядок аккредитации на право выполнения калибровочных работ и выдачи сертификата о калибровке или нанесения калибровочного знака, требования к выполнению калибровочных работ устанавливаются ПР 50.2.017-95 [21].

### 2.3. Испытательное оборудование и его аттестация

Основным документом по данному вопросу является ГОСТ Р 8.568-97 «ГСИ. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения» [22].

По ГОСТ Р 8.568-97 **испытательное оборудование** – средство испытаний, представляющее собой техническое устройство для воспроизведения условий испытаний. Другими словами, это оборудование, устройства, использование которых влияет на результаты измерений, 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 в данном испытательном подразделении 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, экспериментальном определении его технических характеристик и подтверждении пригодности использования испытательного 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 периоди-

ческой аттестации устанавливают при первичной аттестации оборудования, исходя из нормированных технических характеристик оборудования и тех характеристик конкретной продукции, которые определяют при испытаниях.

В случае ремонта или модернизации испытательного оборудования, проведения работ с фундаментом, на котором оно установлено, перемещения стационарного испытательного оборудования и других причин, которые могут вызвать изменения характеристик воспроизведения условий испытаний, испытательное оборудование подвергают повторной аттестации.

Для аттестации испытательного оборудования должны применяться средства измерений утвержденных типов, экземпляры средств измерений должны быть поверены, методики выполнения измерений должны быть аттестованы.

## **2.4. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов**

### **2.4.1. Общие сведения о стандартных образцах**

Основным нормативным документом является ГОСТ 8.315-97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения» [4].

По ГОСТ 8.315-97 **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.

Стандартные образцы предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений для следующих целей:

- поверки, калибровки, градуировки средств измерений, а также контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа;
- метрологической аттестации методик выполнения измерений (далее – МВИ);
- контроля погрешностей методик выполнения 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 (МСО);
- государственные (ГСО);
- отраслевые (ОСО);
- стандартные образцы организаций (предприятий) – юридических лиц (СОП).

Допуск к применению стандартных образцов, разработанных в рамках международных и региональных организаций, в работе которых страна-импортер участвовала и присоединилась к признанию стандартных образцов, осуществляется на условиях, которые оговаривают при признании стандартных образцов.

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

- значение аттестуемой характеристики стандартного образца;
- погрешность аттестованного значения стандартного образца;
- погрешность от неоднородности материала стандартного образца (при необходимости);
- срок годности экземпляра стандартного образца.

При регистрации стандартным образцам присваивается регистрационный номер, состоящий из индекса, обозначающего категорию стандартного образца, регистрационного цифрового номера и двух последних цифр, отделенных от номера тире, обозначающих год утверждения, например:

$$\underbrace{ГСО}_{\text{категория}} \quad \underbrace{7482}_{\text{номер}} - \underbrace{95}_{\text{год}}.$$

Тип государственного стандартного образца присваивается, как правило, на 10 лет. Срок действия типа указан в документации на стандартные образцы.

Выпуск стандартных образцов осуществляется на основании сертификата об утверждении типа стандартных образцов в течение срока действия сертификата.

Изготавливая каждую партию (серию, экземпляр) стандартных образцов, производитель проводит их аттестацию и в паспорте указывает концентрация и погрешность именно для этой партии, которая называется экземпляром. Срок годности экземпляра для различных элементов – разный и составляет от 6 месяцев до 5 лет, и он также указывается в паспорте.

Информацию об утвержденных стандартных образцах и действующих сертификатах сосредотачивают, хранят и актуализируют в банках данных по стандартным образцам, информационных указателях и предоставляют потребителям и заинтересованным организациям по их запросам. Ведет такой реестр ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (г. Екатеринбург).

В лаборатории не должны использоваться государственные стандартные образцы с истекшим сроком годности.

Применение стандартных образцов в соответствии с их назначением осуществляется в соответствии с требованиями и правилами, установленными:

- нормативными документами на методы измерений (испытаний, анализа, контроля, включая аттестованные методики количественного химического анализа);
- нормативными документами на методы поверки, калибровки, градуировки средств измерения;
- технологической и конструкторской документацией на процессы контроля и испытаний продукции.

Конкретный порядок применения стандартных образцов должен быть изложен в инструкции по применению, прилагаемой к паспорту стандартного образца.

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;
- для государственных стандартных образцов – на все отрасли народного хозяйства страны, утвердившей тип государственных стандартных образцов, включая сферы, на которые распространяется государственный метрологический контроль и надзор;
- для 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;
- для стандартных образцов предприятий – на подразделения и службы предприятия, утвердившего стандартные образцы предприятий, за исключением видов работ, на которые распространяется государственный метрологический надзор и контроль.

#### **2.4.2. Аттестованные смеси**

РМГ 60 – 2003 [5] является основным документом по использованию аттестованных смесей.

По РМГ 60 – 2003 **аттестованная смесь** – 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 применения при:

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

Экземпляр аттестованной смеси готовят путем смешивания (разбавления, растворения, механического перемешивания) нескольких исходных веществ (материалов) в соответствии с определенной методикой. Методика приготовления аттестованной смеси должна обеспечивать получение экземпляра аттестованной смеси с известными значениями метрологических характеристик.

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

Значения метрологических характеристик аттестованной смеси устанавливаются при аттестации аттестованной смеси по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления. В результате аттестации устанавливают приписанные значения метрологических характеристик аттестованной смеси, которые приводят в документе, устанавливающим методику приготовления аттестованной смеси. В этом случае все экземпляры аттестованной смеси, приготовленные по данной методике, имеют одинаковые значения метрологических характеристик.

Если аттестацию проходит каждый приготовленный экземпляр аттестованной смеси, методика приготовления аттестованной смеси устанавливает способ расчета метрологических характеристик аттестованной смеси (методику аттестации) и содержит все необходимые для проведения этого расчета данные.

В аккредитованной лаборатории рекомендуется вести журнал приготовления аттестованных смесей. В нем указывается дата приготовления аттестованной смеси, исполнитель, ссылка на методику приготовления, концентрация аттестованной смеси, погрешность приготовления и срок действия аттестованной смеси.

## 2.5. Методики выполнения измерений

Основным документом является ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» [3], а с июля 2010 ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений». По ГОСТ Р 8.563-96 **методика выполнения измерений** – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа с установленной погрешностью (неопределенностью).

В соответствии с законом «Об обеспечении единства измерений» [8] – методика (метод) измерений – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

В аккредитованной лаборатории методики должны использоваться только стандартизованные или аттестованные методики выполнения измерений (МВИ). В лаборатории обязательно должен быть оригинал методики; с него можно делать учтенные рабочие копии. Оригинал – это документ, выпущенный Стандартиформом или узаконенные органом Ростехрегулирования копии.

Аттестованные методики снабжаются свидетельством об аттестации. Свидетельство выдаёт аккредитованная метрологическая служба, аккредитованная на право аттестации МВИ.

В свидетельстве на МВИ должны быть указаны основные метрологические характеристики методики: объект анализа, определяемый компонент, метод анализа, диапазон измерений, приписанные характеристики погрешности методики. Рекомендуются указывать алгоритмы и нормативы оперативного контроля. Указывают так же и нормы погрешности, если они установлены.

Более подробно материал по МВИ и приписанным характеристикам погрешности рассмотрен в разделе 3 настоящего пособия.

## 2.6. Внутрिलाбораторный контроль

В аккредитованной аналитической, химической, испытательной лаборатории должен быть ответственный за контроль качества выполнения анализов, получения результатов измерений, который проводится по графику контроля. Для контроля точности результатов измерений могут быть использованы следующие виды контроля: метод добавок, метод разбавления, метод разбавления с добавкой и так далее. Также должна проверяться промежуточная прецизионность. Для контроля стабильности результатов анализа должны строиться контрольные карты Шухарта или кумулятивных сумм. Все эти результаты должны фиксироваться. По истечению определённого времени (месяц, квартал, год и т. д.) должен проводиться анализ и коррективы.

**Аккредитованная** лаборатория должна участвовать в проведении межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). Участие в МСИ повышает статус лаборатории и её рейтинг. Результаты МСИ учитываются при инспекционном контроле аккредитованных лабораторий.

Относительно научно-исследовательских химических лабораторий можно выделить ряд требований для получения надежных и правильных результатов, которые возможно сопоставлять с другими данными, полученными в других лабораториях. Эти требования изложены в [1] и приведены ниже.

Химик-аналитик должен сформулировать требования к прослеживаемости методики, учитывая временные и стоимостные ограничения, доступный уровень точности и возможный риск получения ошибочных результатов. На стадии планирования анализа следует оценить каждый выбранный блок методики с помощью квалифицированного специалиста с тем, чтобы избежать возможных систематических погрешностей. Необходимо с самого начала предусмотреть возможные действия в случае угрозы их возникновения.

Химические анализы должны выполняться высококвалифицированными и опытными специалистами (или под их руководством), имеющими соответствующий и документально подтвержденный уровень профессиональной квалификации. Полная система управления качеством должна обеспечить постоянное переобучение и повышение квалификации в условиях стремительно изменяющихся измерительных технологий.

Система полного контроля и управления качеством предъявляет строгие требования к условиям работы лабораторий с точки зрения чистоты, безопасности и надежности. В некоторых помещениях допускается работа только определенного круга лиц. Режим работы таких помещений должен быть соответствующим образом документирован.

Все оборудование, используемое в лабораториях, должно по своим характеристикам (проверенным с помощью установленных процедур) удовлетворять требованиям, необходимым для решения поставленных задач. В соответствии с предназначением оборудования следует постоянно принимать меры по уходу за ним, контролю его характеристик и периодической поверке или калибровке.

Квалификация реактивов, используемых для химических анализов, должна быть достаточной для решения поставленных задач. Желательно приобретать все реактивы у тех поставщиков, которые внедрили у себя систему обеспечения качества и способны гарантировать требуемую квалификацию. Особое внимание к качеству реактивов следует уделять при определении следовых содержаний.

Более подробно вопросы организации внутрилабораторного контроля в аккредитованной лаборатории рассмотрены в разделах 7 и 8 настоящего пособия.

### **Контрольные вопросы**

1. Перечислите и охарактеризуйте основные нормативные документы по метрологическому обеспечению количественного химического анализа
2. В каких случаях необходимо проводить поверку средств измерений, а когда – калибровку средств измерений?
3. На какой срок и как именно присваивается тип стандартному образцу?
4. В чем сходство и отличие аттестованных смесей и стандартных образцов.
5. Для чего и как нужно проводить аттестацию испытательного оборудования?

### 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

#### 3.1. Термины и определения

Термины и определения сформулированы в нормативном документе ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения» [23], сгруппированных по этапам анализа.

##### 3.1.1. Общие понятия

**Аналитический контроль (объекта):** Определение химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта, установленным требованиям при их наличии. Аналитический контроль может быть частью других видов контроля, например экологического, санитарного и т. д. 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.

**Аналитические работы** (в области исследования веществ и материалов): Деятельность, связанная с определением химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля.

Примечание – Аналитические работы в общем случае включают: отбор и подготовку пробы, аналитическую идентификацию, химический анализ и, в отдельных случаях, определение структуры и свойств вещества и материалов объекта аналитического контроля.

**Аналитическая лаборатория:** Организация или структурное подразделение организации, выполняющие аналитические работы в области исследования веществ и материалов.

**Методика аналитического контроля (объекта):** Документированная совокупность операций и правил проведения аналитического контроля конкретных объектов. 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, правил приемки и т. п.

**Требования к химическому составу [структуре, свойствам] вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** Перечень определяемых или контролируемых компонентов химического состава, харак-

теристик структуры и/или свойств вещества [материала] объекта аналитического контроля, а также установленных для них норм, представленный в документе, регламентирующем требования к объекту. Документами, регламентирующими требования к объекту аналитического контроля, считают: технические регламенты, стандарты, технические условия, технологическую документацию, контракты, фармакопейные статьи, санитарные нормы и правила, строительные нормы и правила и т. п.

**Норма содержания компонента (в объекте аналитического контроля):** Установленный документом диапазон содержания компонента или максимальное и/или минимальное содержание компонента в объекте аналитического контроля, с которым сопоставляется результат анализа.

### **3.1.2. Отбор и подготовка проб**

**Отбор пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля)** *(не рекомендуется – пробоотбор)*: Отделение части вещества [материала] объекта аналитического контроля с целью формирования пробы для последующего определения ее состава, структуры и/или свойств.

**Проба вещества [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. В зависимости от способа получения различают следующие виды проб: разовая, точечная (единичная, частная), мгновенная, суточная и т. п. В зависимости от стадии первичной обработки различают следующие виды проб: исходная, промежуточная, объединенная, средняя, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: контрольная, рабочая, резервная, арбитражная и др.

**Представительная проба вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** Проба вещества [материала], которая по химическому составу и/или свойствам, и/или структуре принимается идентичной объекту аналитического контроля, от которого она отобрана.

**Погрешность отбора пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** Отклонение значения величины, характеризующей состав, структуру, свойства пробы вещества [материала], от значения этой же величины, характеризующей состав, структуру, свойства объекта аналитического контроля в целом. Погрешность отбора проб вещества или материала включает: погрешность, обусловленную неоднородностью вещества или материала; погрешность результатов

сопутствующих измерений; погрешность, обусловленную изменением состава и/или структуры, и/или свойств пробы в процессе процедуры отбора пробы и др.

**Неопределенность отбора пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** Составляющая суммарной неопределенности, обусловленная процедурой отбора пробы вещества [материала] объекта аналитического контроля.

**Подготовка пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля)** *(не рекомендуется – пробоподготовка)*: Совокупность процедур, проводимых с целью подготовки пробы вещества [материала] объекта аналитического контроля к определению ее состава и/или структуры, и/или свойств. Процедура подготовки пробы вещества или материала обычно включает две стадии – предварительную и окончательную.

**Аналитическая навеска:** Часть пробы вещества или материала установленной массы, целиком используемая при выполнении единичного определения. В отдельных случаях в качестве аналитической навески используют всю пробу вещества или материала.

**Аликвота** – Определенный объем жидкого, газообразного или сыпучего гомогенного вещества, представляющий собой часть целого.

### 3.1.3. Химический анализ веществ и материалов

**Химический анализ вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** определение компонентов химического состава вещества [материала] объекта аналитического контроля. По природе определяемых компонентов различают: элементный анализ, вещественный анализ, изотопный анализ, структурно-групповой, в т. ч. функциональный анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ и др. По природе объекта анализа различают анализ неорганических и органических веществ [материалов].

**Химический состав вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** совокупность компонентов, из которых состоит вещество [материал] объекта аналитического контроля. Под компонентом понимают химический элемент, химическое соединение, радикал, изотоп, функциональную группу, группу, класс веществ, обладающих разными свойствами и т. д.

**Аналит** – Компонент, искомый или определяемый в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля.

**Качественный анализ вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** экспериментальное установление факта присутствия

или отсутствия аналита в пробе вещества [материала] объекта аналитического контроля при заданном пороговом значении его содержания.

**Количественный анализ вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** экспериментальное определение содержания одного или нескольких аналитов в веществе [материале] объекта аналитического контроля. Количественный анализ веществ или материалов рассматривают как специфический вид измерений.

**Принцип анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** физическое явление или эффект, положенный в основу метода анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля.

**Метод анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** способ получения информации о химическом составе вещества [материала] объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества [материала]. Примеры методов анализа веществ и материалов: фотометрический, титриметрический, гравиметрический, масс-спектрометрический, потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, хроматографический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, активационный, иммуноферментный, изотопного разбавления и др.

**Методика анализа вещества [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, а для методик качественного анализа – с установленной достоверностью. Различают методики количественного анализа и методики качественного анализа вещества [материалов] объектов аналитического контроля.

**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.

**Аналитическое оборудование:** оборудование, используемое в ходе анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля.

**Градуировка в химическом анализе вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** экспериментальное установле-



ние градуировочной характеристики в химическом анализе вещества [материала] объекта аналитического контроля.

**Градуировочная характеристика:** функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания аналита, выраженная в виде формулы, графика или таблицы.

*Примечание* – В зависимости от вида выражения градуировочной характеристики используют словосочетания: градуировочная функция; градуировочный график; градуировочная таблица.

**Градуировочный образец:** образец сравнения или набор таких образцов, используемый для градуировки в химическом анализе вещества или материала объекта аналитического контроля. Разновидностями градуировочного образца являются градуировочный раствор и градуировочная смесь.

**Образец сравнения:** материал или вещество объекта аналитического контроля, достаточно однородное в отношении одной или нескольких надежно установленных характеристик, чтобы быть использованными при калибровке прибора, оценке метода измерений или для приписывания значений этих характеристик материалам или веществам. Понятие «образец сравнения» охватывает как аттестованные, так и неаттестованные образцы веществ и материалов. К первым относятся стандартные образцы, ко вторым – химические продукты и материалы с установленной степенью чистоты, например реактивы.

**Холостой опыт:** проведение процедуры анализа вещества или материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы или с холостой пробой.

**Холостая проба вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** проба вещества [материала] объекта аналитического контроля, аналогичная аналитической пробе, но не содержащая аналита.

**Результат холостого опыта:** содержание аналита, полученное при проведении холостого опыта, используемое при вычислении результата анализа вещества или материала объекта аналитического контроля. Результат холостого опыта в качестве поправки может вычитаться из неисправленного результата анализа или использоваться в качестве поправочного множителя.

**Чувствительность (в анализе вещества и материала):** значение первой производной градуировочной характеристики при данном содержании аналита. Для линейной градуировочной характеристики чувствительность выражается значением тангенса угла наклона градуировочной прямой.

**Предел обнаружения (аналита):** наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа ве-

щества или материала объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью. 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 или материала объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.

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

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

**Аналитическая идентификация:** отнесение объекта аналитического контроля или его компонентов к конкретному веществу, материалу, классу веществ или материалов.

**Матрица химического состава вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** компонент или совокупность компонентов, образующих данное вещество или материал объекта аналитического контроля и являющихся его основой.

#### **3.1.4. Представление результатов анализа**

**Результат анализа пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** Информация о химическом составе пробы вещества или материала объекта аналитического контроля, полученная в ходе анализа вещества или материала.

Если результат анализа вещества или материала является количественным, то он может быть представлен как результат единичного определения или среднее значение результатов параллельных определений [среднеарифметическое значение, медиана]. Если результат анализа вещества или 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. В качестве результата аналитического контроля объекта может также рассматриваться удостоверение (подтверждение) химического состава (структуры, свойств) объекта. Примерами документов, содержащих результат аналитического контроля объекта, являются сертификат соответствия, сертификат химического состава, паспорт качества, протокол анализа и т. п.

**Промах (в анализе вещества или материала):** результат анализа пробы вещества или материала объекта аналитического контроля, резко отличающийся от других результатов анализа этой же пробы. Промахом считают теоретически невозможные или маловероятные результаты.

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

**Сертификат химического состава [структуры, свойств] вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** документ, удостоверяющий химический состав [структуру, свойства] вещества [материала] объекта аналитического контроля.

### **3.1.5. Обеспечение качества анализа**

**Внутренний контроль качества результатов анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** совокупность действий, предпринимаемых аналитической лабораторией с целью подтверждения соответствия характеристик качества результатов анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля установленным требованиям. К внутреннему контролю качества результатов анализа вещества или материала относят: анализ идентичных проб в регламентированных условиях; анализ образцов сравнения; использование альтернативных методик; проверку корреляции значений различных физических величин; использование приемов разбавления пробы и внесения добавок; контроль стабильности результатов с применением контрольных карт и т. п.

**Оценка пригодности методики анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля):** подтверждение на основе представления объективных свидетельств того, что методика анализа веще-

ства [материала] объекта аналитического контроля может быть применена для конкретного объекта или группы объектов. Оценка пригодности методики анализа вещества или материала включает: спецификацию требований; определение характеристик методики; проверку того, что требования могут быть удовлетворены при использовании данной методики и объявление о применимости.

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

**Аккредитованная аналитическая лаборатория:** аналитическая лаборатория, получившая в результате ее проверки органом по аккредитации аттестат аккредитации, подтверждающий ее компетентность в выполнении аналитических работ, вошедших в область ее аккредитации.

### 3.2. Специфические особенности количественного химического анализа

Весь количественный химический анализ состоит из стадий, представленных на рис. 6:



Рис. 6 Основные этапы химического анализа

Первые две стадии, как правило, для количественного химического анализа имеют существенное значение.

Методики количественного химического анализа выделяются из других методик выполнения измерений по следующим особенностям:

1. Химический анализ – практически всегда разрушающий метод анализа.

2. Очень часто пробу требуется переводить в другое агрегатное состояние, чаще всего в раствор, в котором определяют компонент или компоненты (аналит).

3. Требуется стадия подготовки пробы (в большинстве методах анализа) для разрушения матрицы пробы, для устранения влияния мешающих компонентов, для разбавления или концентрирования пробы и т. д.

4. Стадии отбора и подготовки проб включают и стадии гомогенизации, и стадии предварительной подготовки представительной аналитической пробы. Проба должна быть представительна, чтобы по анализу пробы можно было судить обо всем объекте в целом.

5. Погрешности стадий отбора и подготовки пробы больше, чем погрешности измерений аналитического сигнала. Если всю погрешность анализа принять равной 100 %, то на стадию отбора проб приходится от 40 до 70 %, на стадию предварительной подготовки – от 20 до 40 %, на стадию выполнения измерений аналитических сигналов – от 5 до 10 %.

Анализируемая проба состоит из основы и примесей. Примеси – это микросодержание различных веществ и компонентов. Часто в аналитическом контроле определяют количество микропримесей. Например, в объектах окружающей среды этими микропримесями являются **экотоксиканты**, которые подлежат постоянному контролю. Экотоксикантами могут быть как неорганические элементы, так и различные органические вещества. Содержание этих веществ нормируется в виде ПДК, ОДУВ, ПДВ, ПДС.

Для пищевых продуктов также определен перечень вредных примесей и веществ. В Санитарных правилах и нормах (СанПиН) приведены численные значения ПДК этих веществ. По пищевым продуктам в СанПиН указано также содержание полезных веществ, например, витаминов, которых должно быть не менее, чем требуется СанПиН. В настоящее время при анализе проб пищевых продуктов руководствуются следующими документами:

СанПиН 2.3.2.1078-01 Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов.

СанПиН 2.3.2.1290-03 Гигиенические требования к организации производства и оборота биологически активных добавок к пище (БАД).

СанПиН 2.3.2.1324-03 Гигиенические требования к срокам годности и условиям хранения пищевых продуктов.

СанПиН 2.3.2.1940-05 Организация детского питания.

Согласно закону «О техническом регулировании» [7] обязательные требования по безопасности должны быть прописаны в соответствующих технических регламентах. Так уже приняты технические регламенты (№ 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»; № 90-ФЗ «Технический регламент на масложировую продукцию»; № 178-ФЗ «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей»)

Микросодержание компонентов не всегда возможно определить напрямую каким-либо химическим методом, так как химические мето-

ды анализа обладают малой чувствительностью. Поэтому часто применяют физико-химические методы анализа. Все физико-химические методы анализа основаны на переводе пробы в раствор и устранении мешающих влияний каких-то компонентов. К таким способам относятся отгонка (в виде легко летучих соединений), экстракция, осаждение и соосаждение. Разработчик методики должен знать эти методы, подбирать их для каждой конкретной задачи и подробно описывать в документе на МВИ. Пользователь МВИ в испытательной лаборатории должен хорошо освоить стадии отбора и подготовки проб и работать строго по документам на методы анализа проб.

### **3.3. Проведение анализа, аналитический цикл**

Аналитический цикл есть общая схема анализа, в которой представлена взаимосвязь заказчика и аналитика. Этапы, по мнению авторов [1], излагаются следующим образом:

Этап 1 – общая постановка задачи. Задачу формулирует заказчик, например, оценка загрязненности воздуха рабочей зоны.

Этап 2 – постановка конкретной аналитической задачи. Ее решает заказчик совместно с аналитиком, например, какие показатели, компоненты необходимо определить.

Этап 3 – выбор методики. Методику выбирает аналитик. Здесь нужно учесть стадии отбора, подготовки проб и измерения.

Этап 4 – отбор проб. На данном этапе решается вопрос о представительности пробы. Решают данный вопрос и заказчик, и аналитик.

Этап 5 – подготовка проб. Выполняет данную операцию аналитик.

Этап 6 – измерение. Проводит аналитик. Измерение проводится с помощью конкретных средств измерений – аналитических приборов.

Этап 7 – обработка результатов. Проводит аналитик.

Этап 8 – выводы, протокол измерений. Составляет аналитик.

Этап 9 – отчет. Оформляет аналитик, принимает заказчик.

Рассмотрим эти этапы более подробно.

#### **3.3.1. Постановка аналитической задачи**

Согласно [1] точную формулировку вопроса, на который необходимо дать ответ с помощью химических измерений, следует определить путем соглашения между потребителем результатов анализа и опытным химиком-аналитиком, хорошо знакомым с различными методами анализа, их достоинствами и недостатками. Следует обращать особое внимание на то, чтобы состав пробы не изменился в ходе отбора пробы и ее хранения.

Только квалифицированный аналитик способен понять общую концепцию каждой конкретной методики, ибо только он отдает себе отчет в ее характеристиках по точности и может принять необходимые меры, чтобы избежать неверной постановки задачи. Уже на этой стадии возможно разработать предварительный план анализа в виде комбинации отдельных блоков, включая условия отбора, хранения и подготовки пробы. В дальнейшем должно стать ясно, какого рода методы анализа следует использовать. Это могут быть, в частности, некоторые стандартизованные процедуры, призванные определить некоторое обобщающее свойство, методы анализа поверхности, определения следовых содержаний, методы анализа объектов окружающей среды, пищевых, промышленных продуктов и т. д.

В окончательном виде аналитическая задача должна включать в себя требуемые характеристики правильности и воспроизводимости, а также возможность сопоставления с другими данными, что необходимо для правильной интерпретации результатов.

### **3.3.2. Оптимизация стратегии отбора проб и анализа**

Авторы [1] считают, что общая стратегия отбора проб и собственно анализа должна гарантировать, что конечная цель анализа будет достигнута, а полученные результаты будут правильными. Важность стадии отбора проб невозможно переоценить. Если проба не является представительной, то полученные результаты нельзя ни при каких условиях отнести к исходному материалу анализа, какой бы прекрасный метод анализа не был использован и как бы тщательно анализ не был выполнен. Отбор проб всегда является источником погрешностей, величина которых зависит главным образом от степени гомогенности исходного материала.

Оптимальную стратегию отбора проб аналитик должен разработать совместно с заказчиком (потребителем результатов анализа). Способ отбора пробы тесно связан со способом последующего ее анализа; при его разработке очень важно творческое мышление и здравый смысл. Блок стандартной рабочей методики, описывающий стратегию отбора проб, может представлять собой схему в виде дерева, в котором варианты принятия решений (число и размер порций пробы) должны соответствовать требуемому уровню точности результатов и степени неоднородности объекта анализа.

Чтобы избежать ошибочного обнаружения, переопределения компонента или неверной интерпретации результатов, важно разработать стратегию отбора проб и для контрольных образцов. Последние часто

бывают необходимы в целях сравнения. Это могут быть, например, образцы почв, не загрязненные определяемым компонентом, образцы материала с составом, отвечающим нормативам и т. д.

План отбора проб должен содержать также временную схему всех сопутствующих действий: подготовки требуемой тары (включая ее очистку), подготовки реагентов, необходимых для предотвращения разложения пробы в процессе ее хранения и транспортировки в лабораторию. Следует рассчитать и подготовить необходимый запас контейнеров для сбора всего требуемого числа проб (включая контрольные) и для хранения реактивов.

### **3.3.3. Отбор проб**

Отбор пробы следует проводить в точном соответствии с разработанным планом и задачей анализа. Он должен обеспечить представительность пробы. При оценке общей погрешности результатов анализа следует учитывать и неизбежную погрешность, связанную с отбором проб.

Любое изменение состава пробы в ходе отбора проб должно быть документировано и удостоверено. При этом следует принимать во внимание специфические свойства определяемого компонента. Летучесть, чувствительность к свету, термическая нестабильность, склонность к биodeградации, высокая химическая реакционная способность – все это следует серьезно учитывать при разработке стратегии отбора проб и выборе оптимального способа его осуществления. Все оборудование и средства, используемые для отбора пробы, ее сокращения и подготовки, должны быть задокументированы, так же, как и все результаты, касающиеся контрольных («холостых») проб.

Персонал, участвующий в отборе и подготовке проб, должен быть соответствующим образом обучен и в ходе работы строго следовать предписаниям стандартной рабочей методики.

### **3.3.4. Гомогенизация пробы и ее сокращения**

Практически любая твердая проба, доставленная в лабораторию, нуждается в дополнительной гомогенизации перед ее сокращением – в противном случае ее представительность не может быть гарантирована. Если неоднородность пробы (наличие в ней различных фаз) видна на глаз, то качество гомогенизации может определять качество результатов анализа в целом. Стандартные рабочие методики, описывающие стадию подготовки пробы, должны предусматривать разнообразные способы гомогенизации. При оценке общей погрешности результатов необходимо количественно оценить погрешность, связанную со стадией сокращения пробы. Последняя



погрешность определяет число сокращенных проб, которые следует проанализировать, чтобы достичь требуемой точности результатов анализа.

Очень важной стадией анализа является сокращение (уменьшение) пробы – отбор точно известной порции общей (генеральной) пробы, доставленной в лабораторию. При сокращении пробы необходимо учитывать всю информацию о степени ее неоднородности.

Сокращенная проба должна быть во всех отношениях подобна всему объекту анализа в целом. Погрешность, связанную с сокращением пробы, можно оценить количественно методами статистики на основе результатов анализа большого числа порций пробы.

### **3.3.5. Обработка сокращенной пробы**

В ходе операций подготовки проб, таких, как растворение, разложение, сожжение, разделений, концентрирование и т. д., следует применять все меры, исключающие внесение систематических погрешностей. Лишь очень малое число методов анализа, в частности, некоторые варианты нейтронно-активационного анализа, не требуют подготовки проб. Стандартные рабочие методики подготовки проб должны содержать описание множества различных методов, а также специфических мер предосторожности применительно к каждому типу пробы и определяемого компонента. На стадии подготовки проб возможно включение в аналитический процесс некоторых элементов системы обеспечения качества. Следует иметь в виду, что чем меньше содержание определяемого компонента, тем выше вероятность прямого или косвенного влияния какого-либо компонента матрицы на результаты анализа. Поэтому наряду с анализируемой пробой через весь процесс пробоподготовки следует провести также все контрольные образцы, образцы сравнения (приготовленные в лаборатории) и стандартные образцы, используемые в ходе анализа. При этом образцы сравнения и стандартные образцы по своему матричному составу должны максимально точно соответствовать пробе [1].

### **3.3.6. Определение**

Заключительная стадия химического измерения состоит в установлении наличия либо отсутствия компонента в пробе, в определении его содержания, либо измерении какой-либо обобщающей характеристики пробы.

Результатом заключительного измерительного процесса обычно является значение сигнала, которое само по себе не представляет особого интереса для аналитика. Поэтому измерительную систему необходимо градуировать (за исключением методов кулонометрии, титриметрии и

гравиметрии) с тем, чтобы установить функциональное соотношение между измеряемым сигналом и концентрацией или количеством компонента в пробе. Это соотношение может быть достаточно сложным. В простейшем случае оно представляет собой линейную зависимость, но это не является необходимым. В ходе поверки методики необходимо показать, что градуировочная функция, вне зависимости от того, как она была построена – с учетом или без учета влияния матрицы – позволяет получать правильные результаты применительно к анализируемой пробе. Кроме того, при градуировке важно не путать общий аналитический сигнал, сигнал фона и сигнал контрольного образца.

Ответственность за выбор и использование методов и средств измерения, адекватных поставленной задаче, всегда лежит на аналитической лаборатории – вне зависимости от того, предлагает ли лаборатория свой метод самостоятельно, согласовывает его с заказчиком или использует метод, предлагаемый заказчиком, либо требуемый в соответствии с нормативами.

Перед выполнением анализа следует проверить работоспособность измерительной аппаратуры. Стандартная рабочая методика должна содержать описание краткого теста, цель которого – проверить основные характеристики прибора, в первую очередь показатели селективности, чувствительности, стабильности и правильности. Применительно к исследовательским лабораториям и вообще при решении новых аналитических задач проверка правильности особенно важна ввиду отсутствия предварительных данных, касающихся применяемой методики.

При разработке методики количественного химического анализа с помощью методов хемометрики определяют все аналитические характеристики методики в целом – такие, как предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, рабочий диапазон измерений, показатели правильности, воспроизводимости и другие. Все они должны быть определены и задокументированы. Целесообразно использование контрольных карт для того, чтобы быстро обнаружить нежелательные явления и оперативно их устранить.

При расчете результатов необходимо также рассчитать или хотя бы оценить общую погрешность данных, включая погрешность, вносимую в процессе пробоотбора.

Методики, разрабатываемые самостоятельно (в исследовательской лаборатории), необходимо перед их практическим применением тщательно проверить, а результаты проверки документировать и официально заверить. Для оценки систематической погрешности следует по возможности использовать стандартные образцы, а при их отсутствии сравнивать полученные результаты с данными, полученными другими

методами, желательно базирующимися на иных физических принципах. Оценка погрешности – важная составная часть проверки методики, необходимая для последующего контроля качества.

Профессиональный долг химиков-аналитиков – гарантировать, что получаемые ими результаты пригодны для решения тех задач, для которых они предназначены. Сотрудники аналитических лабораторий несут ответственность за то, что результаты, поставляемые ими заказчикам, являются правильными и могут быть проверены путем сопоставления с данными, полученными другими. Правильность результатов должна быть достаточной для верного принятия решений, базирующихся на их основе. В этом и состоит причина необходимости проверки методик и оценки погрешности результатов: заказчик должен знать, на какую степень достоверности результатов он может полагаться. Поэтому величину погрешности следует рассчитывать общепринятыми единообразными способами и представлять в легко интерпретируемой форме.

### **3.3.7. Представление результатов**

Результаты измерений следует представлять в таком виде, чтобы заказчик легко мог их понять и сделать интересующие его выводы. Представление результатов не должно искажать их смысла. Полная погрешность (неопределенность) результата должна быть рассчитана или хотя бы оценена и представлена вместе с самими результатами (либо отдельно по требованию заказчика).

В отчете о результатах анализа, должна содержаться вся необходимая информация, позволяющая задним числом ответить на любые вопросы, касающиеся хода анализа, оценить его качество, а при необходимости и повторить от начала до конца, включая стадию пробоотбора [1].

### **Контрольные вопросы**

1. Какова специфика количественного химического анализа?
2. Какие стадии анализа являются источниками погрешностей (неопределенностей)? Обоснуйте на примере конкретной методики анализа.
3. Перечислите основные этапы аналитического цикла?
4. Для чего необходимо проведение анализа холостых проб и образцов сравнения?
5. Опишите основные этапы проверки применимости методики анализа в лаборатории?
6. Какие метрологические характеристики следует оценить при разработке методики анализа?

## 4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

### 4.1. Классификация методов измерения концентрации

Современные методы количественного химического анализа часто классифицируют **по измеряемым свойствам**, таким как масса вещества, объём раствора, интенсивность спектральных линий элементов, поглощение видимого, инфракрасного или ультрафиолетового излучения, рассеяние света суспензиями, вращение плоскости поляризации, адсорбционные свойства сорбентов, электрическая проводимость растворов, электродный потенциал, сила диффузионного тока, число радиоактивных частиц и т. п. Основные методы приведены [24] в табл. 3 и на рис. 7.



Рис. 7. Основные методы химического анализа [24]

Каждый метод анализа можно классифицировать по такому признаку как возможность определения соответствующего **диапазона значений массы вещества**. Диапазон определяемых содержаний – одна из метрологических характеристик метода, оцениваемая количественно

через нижнюю и верхнюю границу определяемых содержаний. Методы анализа подразделяют на методы, позволяющие определять макроколичество компонента (0,5...0,05 г), полумикроколичество (0,05...0,01 г), микроколичество (10...0,1 мг), ультромикроколичество (100...10 мкг) и субмикроколичество (менее 10 мкг) вещества в 1 г пробы.

Как видно из табл. 3 и из рис. 7, при проведении химического анализа используются измерения многих известных физических величин. Это обстоятельство составляет одну из особенностей измерения концентрации и предопределяет связь химического анализа с другими видами измерений, что проиллюстрировано ниже.

Таблица 3

*Основные методы количественного анализа*

Измеряемое физическое свойство (величина)	Название метода	Масса вещества, доступная определению
Масса	Гравиметрия Масс-спектрометрия	Макро-, микро- и ультрамикроколичество Микроколичество
Объём (раствора, газа, осадка)	Титриметрия Газовольюметрия Объёмно-седиментаметрический метод	Макро-, микро- и ультрамикроколичество -//- -//-
Плотность	Денсиметрия	Макро- и микроколичество
Вязкость и текучесть	Вискозиметрия	Макроколичество
Поверхностное натяжение	Тензометрия	Макроколичество
Понижение точки замерзания Повышение точки кипения Осмотическое давление Упругость пара Теплопроводность	Криоскопия  Эбуллиоскопия  Каторометрия	Макроколичество  -//-  Макро- и микроколичество
Тепловой эффект реакции	Термометрия	Макроколичество
Скорость химической реакции	Кинетический метод	Макро- и микроколичество

Продолжение табл. 3

Измеряемое физическое свойство (величина)	Название метода	Масса вещества, доступная определению
Электрическая проводимость	Кондуктометрия	Макро- и микроколичество
Электродный потенциал	Потенциометрия, рН-метрия, ионометрия	-//-
Количество электричества для электродной реакции	Кулонометрия	Микро- и субмикроколичество
Сила диффузионного тока окисления или восстановления компонента на электроде	Вольтамперометрия прямая и инверсионная	Полумикро- и микроколичество
Показатель преломления	Рефрактометрия	Макроколичество
Вращение плоскости поляризации света	Поляриметрия	-//-
Поглощение света -инфракрасного диапазона	Инфракрасная спектрометрия	Макро- и микроколичество
-видимого диапазона	Спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия	Полумикро- и микроколичество
-ультрафиолетового диапазона	Спектрофотометрия	-//-
Поглощение резонансного излучения атомов	Атомно-абсорбционная спектрометрия	-//-
Испускание света	Эмиссионный спектральный анализ, Пламенная фотометрия, Люминесцентный анализ (флюориметрия, фосфориметрия, хемиллюминесцентный анализ)	-//-
-видимого и ультрафиолетового диапазона	Рентгеноспектральный анализ	Микроколичество
-рентгеновского диапазона	Турбидиметрия, нефелометрия	Полумикро- и микроколичество
Рассеяние света -видимого диапазона	Спектрометрия комбинационного рассеяния	-//-
-инфракрасного диапазона		

Измеряемое физическое свойство (величина)	Название метода	Масса вещества, доступная определению
Отражение света	Спектрометрия диффузного отражения	Макро- и микроколичество
Радиоактивность	Радиометрический	Микро- и субмикроколичество
Период полураспада	Радиоактивационный	Макро-, микро- и субмикроколичество
Поглощение и рассеяние излучений	Метод радиоактивных индикаторов Фотонно-нейтронный метод	

По признаку **применения технических средств измерений** методы количественного анализа подразделяют на химические и инструментальные. Инструментальные, в свою очередь, подразделяются на физико-химические и физические.

К химическим методам относят гравиметрические, титриметрические и газовольметрические методы. Эти методы основаны на проведении химических реакций и измерении масс или объёмов участников реакции с помощью простых средств измерений, таких как весы, мерные колбы, пипетки, бюретки.

Существует также группа методов, широко применяемых в анализе различных смесей компонентов или веществ, объединяющих методы разделения (концентрирования) и методы измерения концентрации вещества. Это так называемые хроматографические методы анализа. В хроматографических методах для разделения смеси веществ используется свойство веществ распределяться между двумя несмешивающимися фазами за счет сил адсорбции или абсорбции. Для количественного же определения содержания (концентрации) компонентов смеси используются разнообразные свойства этих компонентов, например, электрическая проводимость раствора, преломление, поглощение или излучение света, теплопроводность и др.

## 4.2. Электрохимические методы измерения концентрации

### 4.2.1. Общая характеристика электрохимических методов

Электроаналитические методы относятся к широко распространенным в России методам аналитической химии. Это является результатом интенсивных исследований в области электрохимии [25–27].

К основным электроаналитическим методам относят *потенциометрию, вольтамперометрию (полярографию), кулонометрию, амперометрию и кондуктометрию*. Эти методы нашли применение на этапе

автоматизации метода титриметрии. В то же время электроаналитические методы играют значительную роль в создании детекторов для хроматографических и родственных методов, а также очень важны для разработки химических сенсоров и биосенсоров.

Электрохимические методы измерения концентрации основаны на использовании явлений и процессов, протекающих на поверхности электрода, в при электродном слое или в растворе электролита.

В электрохимических методах измерения концентрации первичным измерительным преобразователем является электрохимическая ячейка. Простейшая ячейка состоит из пары электродов, погруженных в раствор электролита. Раствор электролита помещен в один сосуд или в два (ячейка с переносом). Электроды могут быть соединены непосредственно между собой проводником или проводниками через источник питания. Электрохимические процессы осуществляют двумя способами: в отсутствие измеримого тока или под током внешнего источника.

Электрохимические методы измерений основаны на использовании закона Ома, законов Фарадея, уравнения Нернста.

В прямых способах используют зависимость измеряемой электрической физической величины от концентрации определяемого компонента. Используют градуировочный график или рассчитывают концентрацию по уравнению связи, полученному по методу добавок.

В косвенных способах измеряют изменение какой-либо активной физической величины, например, силу диффузионного тока, потенциал электрода и т. д. при протекании химической реакции в растворе электролита. Здесь электрическую величину измеряют с целью нахождения конечной точки титрования. В абсолютном большинстве методов строят кривые титрования. Графическим способом находят точку эквивалентности и эквивалентный объём титранта. Концентрацию определяемого компонента находят, используя закон эквивалентов.

В аналитической химии существуют различные классификации электрохимических методов измерения концентрации. Они основаны как на простых, так и на сложных признаках. Сложные признаки включают более детальное рассмотрение электродного процесса. Один из способов классификации электрохимических методов анализа представлен в табл. 4.

Измеряемые электрические параметры зависят не только от концентрации компонентов, участвующих в переносе зарядов между электродами и в электродных реакциях, но и от природы материала электродов, растворителя и растворенного в нем вещества, вспомогательного электролита. Это позволяет в некоторых вариантах методов использовать аналитический сигнал, а именно его энергетическую характеристику – потенциал, в качественном анализе. Это реализовано в методах вольтамперометрии.



Таблица 4

## Классификация методов по преобразованной электрической величине

Преобразованная (измеряемая) физическая величина (параметр)	Условия реализации измерения	Название метода и способ регистрации аналитического сигнала
Удельная электрическая проводимость раствора ( $\kappa$ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ )	Электродная реакция на электроде не учитывается. Электроды чаще всего изготовлены из платины или графита. Источник питания – источник переменного электрического тока.	Кондуктометрия Выходной сигнал – число на шкале или электронном табло
Потенциал электрода ( $E$ , $V$ )	Учитывается электродная реакция. Ток во внешней цепи должен отсутствовать. Потенциал измеряют вольтметром с очень большим входным сопротивлением.	Потенциометрия Выходной сигнал – число на шкале или электронном табло
Количество электричества ( $Q$ , $\text{Кл}$ )	Электродная реакция учитывается. Используется внешний источник питания в условиях постоянного тока или постоянного напряжения.	Кулонометрия Прямая кулонометрия – на диаграммной ленте двух координатный сигнал Кулонометрическое титрование – графический способ построения кривых титрования
Сила тока ( $I$ , $\text{мА}$ , $\text{мкА}$ )	Электродная реакция учитывается. Присутствует внешний источник питания. Например, на электроды подается линейно меняющийся потенциал	Вольтамперометрия На диаграммной ленте двухкоординатный сигнал
Масса вещества ( $m$ , $\text{г}$ , $\text{мг}$ , $\text{мкг}$ )	Электродная реакция учитывается. Должны быть созданы условия для выполнения закона Фарадея. Варианты: А) Внешний источник питания, реализующий или $I = \text{const}$ или $U = \text{const}$ ; Б) Гальванический элемент без внешнего источника тока (внутренний электролиз).	Электрогравиметрия  Число со шкалы весов

Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрации вещества в широком диапазоне –  $(100 \dots 10^{-7})$  % массовых с достаточной воспроизводимостью и точностью. Многие электрохимические средства измерений автоматизированы.

#### 4.2.2. Потенциометрические методы

*Потенциометрия* – один из самых простых электроаналитических методов. Он используется прежде всего для измерений pH, а также для установления ионного состава биологических жидкостей, например, крови и мочи. Способ используется также и для преобразования селективных взаимодействий в аналитический сигнал в молекулярных сенсорных устройствах [25].

Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов. Элемент представляет собой сосуд с раствором электролита, в который погружены два электрода из разных материалов или два сосуда с различными по составу растворами, соединенных между собой жидкостным контактом.

Потенциометрические измерения концентрации с использованием электрообменных электродов основаны на зависимости потенциала обратимого индикаторного электрода от концентрации или активности потенциалопределяющих веществ (уравнение Нернста):

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \text{ где} \quad (1)$$

$E^0$  – стандартный электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода в условиях, когда  $[Ox] = [Red] = 1$  моль/л;  $T = 298$  К;  $P_{H_2} = 1013,2$  Гпа (1 атм).

$F$  – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль К);

$T$  – температура, К

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  – активности окисленной и восстановленной форм потенциалопределяющих частиц.

Все методы потенциометрии можно поделить на прямые методы и методы потенциометрического титрования.

**Прямые** методы делятся на:

- **редоксометрию**, когда измеряют потенциал с использованием платиновых, золотых или графитовых электродов;
- **ионометрию**, которая подразделяется на: pH-метрию (определение с помощью стеклянного электрода концентрации ионов водорода в единицах pH:  $pH = -\lg[H^+]$ ); катионометрию ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,

$\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и др.); анионометрию ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.); газометрию ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ ).

В этих методах используют ионоселективные и газочувствительные мембранные электроды.

**Потенциометрическое титрование** основано на определении точки эквивалентности химической реакции, протекающей в растворе электролита, по результатам измерения электродвижущей силы системы при добавлении различных порций титранта. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Потенциометрическое титрование применяют для химических реакций, которые должны протекать быстро, стехиометрично, до конца (необратимо). Точку эквивалентности определяют графически.

#### **4.2.3. Кондуктометрические методы**

Кондуктометрические методы измерения концентрации основаны на измерении удельной электрической проводимости анализируемого раствора.

**Электрическая проводимость** – способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электрическая проводимость – это величина, обратная электрическому сопротивлению. Единицей измерения электрической проводимости является Сименс,  $[\text{См}] = [\text{Ом}^{-1}]$ .

Для измерения электрической проводимости (сопротивления) используются мосты переменного тока и кондуктометры. Кондуктометр представляет собой также мост переменного тока, в котором шкала проградуирована в единицах электрической проводимости. Переменный ток используется для снижения поляризации электродов сопутствующими веществами и для снижения адсорбции на электроде поверхностно активных веществ.

**Кондуктометрические методы** делятся на прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Методы прямой кондуктометрии основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита. Метод требует предварительной градуировки средств измерений по стандартным образцам состава.

Кондуктометрическое титрование основано на измерении электрической проводимости, изменяющейся в процессе взаимодействия титранта с определяемым веществом во время титрования. Содержание определяемого компонента находят, используя закон эквивалентов. Эк-

вивалентный объем находят графически по излому кривой титрования, построенной в координатах: удельная электрическая проводимость – объем титранта.

В автоматических кондуктометрических титраторах используется метод хронокондуктометрического титрования: титрант подается в раствор непрерывно либо одинаковыми порциями с одинаковой скоростью. На диаграммной ленте самописца производится запись кривой в координатах удельная проводимость – время. В точке эквивалентности на кривой появится излом. Так как скорость подачи титранта постоянна и точно известна, можно определить эквивалентный объем титранта.

Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность (1...2) %, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2 %. Погрешность кондуктометрического титрования без термостатирования растворов оценивается величиной в  $\pm (2 - 3) \%$ . Для всех кондуктометрических измерений температура является внешним влияющим фактором. Термостатирование растворов существенно увеличивает точность метода.

Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование используется в тонкой химической технологии, в фармацевтическом производстве, в технологии водоочистки, в теплоэнергетике и теплотехнике, в химической, текстильной, пищевой промышленности, в гидроэлектрометаллургии, в микроэлектронной промышленности. В качестве примера можно привести: контроль качества ультрачистой воды, питьевой воды, технической воды, природной и сточной воды; контроль качества молока, различных напитков, пищевых продуктов.

#### **4.2.4. Вольтамперометрические методы**

Вольтамперометрические методы (старое название – полярография) и в частности, метод инверсионной вольтамперометрии, в последнее время находят широкое применение в аналитических лабораториях из-за высокой чувствительности, экспрессивности, дешевизны, компьютеризации. В данном пособии они не рассматриваются, т. к. достаточно подробно изложены в следующих изданиях:

- Инверсионная вольтамперометрия. Метод. указания и практическое руководство. составители Э.А. Захарова, Н.П. Пикула, Н.М. Мордвинова, Томск, 2004, 68 с.
- Инверсионная вольтамперометрия в анализе. Определение следов токсичных и биологически активных веществ. Составители Г.Б. Слепченко, Э.А. Захарова, Л.С. Анисимова, Томск, 2004, 66 с.

- Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 278 с.
- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.
- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. -М.: Химия, 1988. 240 с.
- Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985
- Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983, 328 с.
- Захарова Э.А. Практикум по методу инверсионной вольтамперометрии на ртутных электродах. Томск.: Изд-во ТГУ, 1980. 50 с.

### 4.3. Оптические методы анализа

#### 4.3.1. Общая характеристика оптических методов

Оптические методы измерения концентрации [27–29] относятся к методам, основанным на эффектах взаимодействия вещества с электромагнитным излучением оптического диапазона шкалы электромагнитных волн от 1 мм до 10 нм.

Результатом такого взаимодействия могут быть следующие две группы эффектов:

- отражение; преломление; рассеяние света; изменение плоскости поляризации света оптически активными молекулами;
- поглощение света атомами или молекулами, причем часть энергии света может пропускаться веществом (пропускание света) без поглощения.

Эти группы эффектов обусловлены различными **свойствами электромагнитного излучения**:

**1. Волновые свойства**, по которым электромагнитное излучение – это волна с характеристиками длины волны, частоты, волнового числа, мощности излучения, интенсивности излучения.

**2. Корпускулярные свойства**, по которым электромагнитное излучение – это частица (квант) со своей энергией.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом можно разделить на упругие и неупругие взаимодействия. Упругие взаимодействия связаны с волновыми свойствами электромагнитного излучения, а неупругие – с корпускулярными.

**Упругие взаимодействия.** При таком взаимодействии ни энергия излучения, ни внутренняя энергия компонентов анализируемого вещества не изменяются, а происходит изменение пространственной струк-

туры излучения, т. е. изменяется направление излучения. Величина изменения направления излучения зависит от природы и количества вещества, с которым это излучение взаимодействует.

В ряде методов анализа, основанных на упругих взаимодействиях, реализованы принципы измерения, основанные на таких физических явлениях, как преломление света (рефрактометрия); дифракция, интерференция (рефрактометрия, микроскопия); отражение (микроскопия); поляризация света (микроскопия, поляриметрия); рассеяние (нефелометрия, тиндометрия).

**Неупругие взаимодействия.** При взаимодействии анализируемого вещества с внешним источником энергии происходит изменение энергии электромагнитного излучения, поступающей от внешнего источника и изменение внутренней энергии вещества. От природы вещества зависит диапазон влияющего электромагнитного излучения, а от его концентрации – величина изменения энергии данного диапазона.

Это реализовано в спектроскопии, т. е. в оптических методах анализа. Например, в результате взаимодействия электромагнитного излучения с веществом может измениться энергия вращения молекулы и колебательная энергия молекулы (микроволновая, инфракрасная спектрометрия, спектрометрия комбинационного рассеяния); может изменяться энергия обобщенных электронов в молекуле (спектрофотометрия, люминесцентный анализ) или локализованных на атоме валентных электронов (атомно-абсорбционная спектрометрия, атомная флуориметрия), внутренних электронов (рентгеновская спектрометрия); могут меняться магнитный и электрический моменты ядер (методы ядерного магнитного резонанса) и электронов (метод электронного парамагнитного резонанса). Возбужденные внешним температурным воздействием атомы могут излучать в оптическом диапазоне длин волн запасенную энергию (эмиссионная спектрометрия, пламенная фотометрия). Все эти методы, основанные на неупругих взаимодействиях, называются спектроскопическими или спектрометрическими.

Оптический диапазон шкалы электромагнитных волн подразделяют по эффектам взаимодействий на области следующим образом:

- Дальняя инфракрасная область – 50...1000 мкм.
- Средняя инфракрасная область – 2,5...50 мкм.
- Ближняя инфракрасная область – 0,75...2,5 мкм.
- Видимая область – 750...400 нм.
- Ультрафиолетовая область – 200...400 нм.
- Дальняя ультрафиолетовая область – 10...200 нм.

Классификация оптических методов анализа по измеряемым свойствам приведена в табл. 5.

Таблица 5

*Классификация оптических методов анализа по измеряемым свойствам*

Измеряемое свойство	Аналитическая функция	Метод
Экстинкция (интенсивность поглощения) Длина волны	Двухмерная аналитическая информация	Колориметрия Фотометрия Атомно-абсорбционная спектрометрия
Интенсивность флуоресценции Длина волны	Двухмерная аналитическая информация	Флуориметрия
Кажущаяся экстинкция	Экстинкция	Турбидиметрия
Интенсивность рассеянного света	Интенсивность	Нефелометрия
Вращение плоскости поляризации поляризованного света оптически активными молекулами	Угол вращения плоскости поляризации	Поляриметрия
Показатель преломления	Показатель преломления	Интерферометрия, рефрактометрия
Интенсивность излучения Длина волны	Интенсивность излучения	Эмиссионный спектральный анализ, пламенная фотометрия
Пропускание света Волновое число	Двухмерная аналитическая информация	Инфракрасная спектрометрия

#### **4.3.2. Нефелометрические и турбидиметрические методы**

При прохождении света через дисперсную систему, содержащую взвесь твердых или коллоидных частиц в растворителе (суспензии, эмульсии), твердых или жидких частиц в газах (аэрозоли), наблюдается рассеяние и поглощение света. На степень рассеяния влияют число, размеры, форма частиц, разность показателей преломления вещества частиц и среды, а также длина волны излучения. Кроме того, интенсивность рассеянного излучения может зависеть от направления измерения.

Рассеяние света частицами, с меньшими размерами, чем длина волны падающего излучения, с изменением длины волны падающего излучения называют комбинационным рассеянием, без изменения длины его волны, называют рэлеевским рассеянием. Рассеяние света частицами, размер которых намного больше размера длины волны излучения, называют рассеянием Тиндаля. Причина такого рассеяния связана с яв-

лением преломления света на границе раздела твердой и жидкой фаз и с отражением света частицами.

Почти все аналитические измерения связаны с видимым излучением. Пробу освещают интенсивным потоком  $i_0$ , затем измеряют интенсивность прошедшего излучения  $i$  или определяют интенсивность излучения, рассеянного под определённым углом, например, под углом  $90^\circ - i_{90^\circ}$ . С ростом числа частиц в дисперсной системе отношение  $i/i_0$  уменьшается, а отношение  $i_{90^\circ}/i_0$  до умеренных концентраций увеличивается.

Концентрацию взвешенных частиц можно определить с помощью двух родственных методов. Метод, в котором измерения проводят под углом  $180^\circ$ , называют турбидиметрией, а метод с измерением под углом  $90^\circ$  или каким-либо другим, называют нефелометрией.

В турбидиметрии измеряют свойство «мутность» –  $S$ , которая определяется в единицах, аналогичных оптической плотности:

$$S = \lg \left( \frac{i_0}{i} \right) \quad (2)$$

Мутность пропорциональна коэффициенту мутности, толщине поглощающего слоя и числу рассеивающих частиц в 1 мл (концентрация)

При проведении нефелометрических измерений определяют отношение  $i_{90^\circ}/i_0$

Уравнения зависимости величины аналитического сигнала от концентрации в турбидиметрии и нефелометрии похожи на уравнения Бугера-Ламберта-Бера. Поэтому можно использовать тот же принцип (способ) измерения, который заложен в таких приборах, как спектрофотометр и флуориметр. При измерении применяют относительные методы с использованием специальных стандартных образцов.

В нефелометрии и турбидиметрии кроме погрешностей при измерении добавляются погрешности, связанные с плохой воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензии. Для её стабилизации вводят стабилизаторы – желатину, крахмал, электролиты.

Результаты измерения мутности можно сравнивать только с результатами, полученными на приборах одного и того же типа, совпадающих по всем параметрам. По этой причине стандарты мутности, если их использовать в приборах различных типов, должны быть по форме, размерам, распределению частиц и коэффициентам преломления идентичны в значительной степени аналогичным характеристикам контролируемого материала. Сильное влияние внутренних факторов на измерительный сигнал требует определять концентрацию вещества только по градуировочному графику [27–29].



#### **4.3.3. Рефрактометрические методы**

При падении луча света на границу раздела двух прозрачных сред происходит частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде, что и положено в основу рефрактометрии [27–29].

Показатель преломления зависит от плотности вещества, следовательно от концентрации вещества. Для определения концентрации раствора применяют метод градуировочного графика. Измерения производят при постоянной температуре. В основном анализируют двухкомпонентные смеси с соизмеримым содержанием компонентов и ряда тройных систем. Основное условие анализа смесей – значительное различие в показателях преломления компонентов смеси.

Рефрактометрия применяется для определения концентрации жиров и масел в органических растворителях, при анализе нефтяных фракций, при анализе полупродуктов и растворов в сахарном производстве, производстве джема, изготовлении фруктовых соков и других напитков, в фармацевтической и косметической промышленности. Нередко показатель преломления включается в стандарт как характеристика качества жидкого вещества.

#### **4.3.4. Атомно-абсорбционные методы**

Метод атомно-абсорбционного анализа предложен в 1955 году Уолшем [27–28]. На изобретение метода натолкнуло явление самопоглощения в атомно-эмиссионной спектрометрии, когда невозбужденные атомы конкретного элемента, находящиеся в плазме, поглощают энергию излучения возбужденных атомов того же самого элемента, находящихся там же. Эти два явления в пространстве разделены на источник излучения атомов и источник «атомного пара». Были сделаны электроды из чистого металла, на них подается такое электрическое напряжение, чтобы возникла термоэлектронная эмиссия, электроды нагрелись до состояния атомизации, с поверхности атомы испарились в межэлектродный промежуток, и между электродами образовался плазменный разряд. Атомы, находящиеся в плазме, возбудились и релаксировали в исходное состояние с излучением света с определенным набором длин волн, присущих атомам материала электрода. Так был получен источник характеристического излучения элемента. Далее нужно было получить атомарное состояние пробы (состояние «атомного пара»). Воспользовались блоком термохимической атомизации пробы, как в методе пламенной фотометрии. Раствор, содержащий молекулы и ионы, распылили в пламени горелки, температура которой была достаточна для атомизации многих атомов химических элементов

различных веществ. Атомы той же природы, что и материал электрода, будут поглощать кванты света от источника характеристического излучения элемента, так как это «свои», соответствующие энергетическим состояниям, кванты энергии.

Самые интенсивные спектральные линии в спектре излучения атома связаны с переходом из основного колебательного уровня  $\nu_0$  и 1-го возбужденного электронного уровня  $S_1$  на колебательные уровни основного электронного уровня  $S_0$ . Эти переходы называют резонансными.

Интенсивность резонансного излучения от источника излучения  $I_0$ , проходящего через плазму с атомами меди, ослабляется до  $I$  по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{k_\lambda \cdot l \cdot C}, \text{ где} \quad (3)$$

$k_\lambda$  – коэффициент светопоглощения 1-го моля элемента в центре линии поглощения;

$l$  – толщина поглощающего слоя плазмы, см (равная, например, длине отверстия в горелке термохимического атомизатора);

$C$  – концентрация поглощающих атомов в плазме.

Приборы и устройства, используемые для атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), сложны и состоят из многих блоков, например таких как:

- **Источник излучения** (лампа с полым катодом; СВЧ- лампы; ксеноновые лампы; лазеры с перестраиваемой частотой на красителях или полупроводниковых диодах).
- **Модулятор**, служащий для отделения резонансного излучения элемента в пламени атомизатора при резонансной частоте от аналитического сигнала.
- **Атомизатор**, зависящий от вида атомизации:
  - *Термохимическая атомизация*, где плазму получают с помощью пламени горелки от 800 до 3000 °С.
  - *Электротермическая атомизация*, когда используется трубчатая графитовая печь с нагревом до 2000 °С осуществляемым электроконтактным способом от трансформатора.
- **Монохроматор**, в котором используют призму или дифракционную решетку для выделения резонансной линии элемента.
- **Приемник излучения**, состоящий из фотоэлемента и фотоумножителя.
- **Усилитель**, в котором усиление сигнала (через коэффициент усиления) работает только для сигнала с частотой модуляции, все остальные гасятся.

- **Регистрирующее устройство**, в качестве которого часто используют амперметр, который регистрирует значение силы тока.

В атомно-абсорбционных методах **концентрацию** элемента определяют, используя градуировочные графики или метод добавок. Методом ААС можно определять более 70 элементов. Предел обнаружения элементов методом ААС равен  $10^{-5} \dots 10^{-8} \%$  или  $10^{-9} \dots 10^{-12}$  г. Воспроизводимость результатов измерения аналитических сигналов равна 1...2 %.

#### **4.3.5. Спектрофотометрические методы**

Спектрофотометрия (абсорбционная молекулярная спектрометрия) основана на явлении избирательного поглощения монохроматического, ультрафиолетового и видимого света молекулами вещества.

В результате поглощения определённых квантов излучения электроны, участвующие в образовании химической связи между атомами в молекуле, переходят из основного состояния с минимальной энергией в более высокое энергетическое возбужденное состояние. В этом состоянии электроны находятся  $10^{-9} \cdot C$  и релаксируют в основное состояние, излучая поглощенный избыток энергии в виде тепла. Такое явление может быть измерено с помощью спектрофотометров и фотоэлектродетекторов.

Основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера лежит в основе этих методов. По нему оптическая плотность линейно зависит от концентрации, если концентрация выражена в [моль/л]. Спектр вещества, измеренный в координатах  $\epsilon\lambda - \lambda$ , есть качественная характеристика вещества в данном растворителе и при данной температуре, и он может быть использован для идентификации вещества.

#### **4.3.6. Атомно-эмиссионные методы**

Атомно-эмиссионные методы (эмиссионный спектральный анализ) основаны на том, что все атомы можно заставить излучать энергию в виде электромагнитных волн в УФ- и видимой области [27–28]. Для этого необходимо внешнее воздействие такой силы, чтобы:

- произошел разрыв межмолекулярных химических связей вещества, находящегося в конденсированном или твердом состоянии, то есть образовались отдельные молекулы;
- молекулы распались на атомы;
- атомы перешли из основного состояния в возбужденное, причем необходимо, чтобы изменилось энергетическое состояние внешних, валентных электронов в атоме.

Переходя в возбужденное состояние, валентные электроны приобретают дополнительную энергию, которую они могут сохранять порядка  $10^{-8} \dots 10^{-9}$  с. Самопроизвольно возвращаясь в исходное состояние электроны будут излучать запасённую энергию в виде УФ- и видимого света.

Так как строение электронных оболочек у атомов разное, то и набор квантов излучения будет у каждого атома свой. Действительно, этот набор излученных квантов света можно экспериментально зафиксировать.

Излученные кванты света можно зарегистрировать несколькими способами, например, визуальным, фотографическим способом или спектрометрическим. Каждому кванту света соответствует спектральная линия на регистрирующем устройстве. Совокупность спектральных линий представляет собой спектр излучения атома. Спектр характеризуется числом линий, интенсивностью и шириной линий и их взаимным расположением. Центр линии характеризуется значением длины волны  $\lambda_i$ .

Интенсивность спектральной линии ( $I$ ) зависит от электронного строения атома, температуры плазмы, концентрации электронов в плазме, концентрации в плазме атомов, излучающих свет.

На практике используют уравнение Ломакина:

$$I = a \cdot C^b \text{ или } \lg I = \lg a + b \lg C, \text{ где} \quad (4)$$

$a$  – коэффициент, отражающий параметры разряда, условия поступления вещества в плазму, условия возбуждения атомов и совершаемые переходы;

$b$  – коэффициент, который отражает явление самопоглощения;

$C$  – концентрация элемента в пробе.

Так как все условия учесть невозможно, то измерения производят относительно внутреннего стандарта:

$$\frac{I_x}{I_{CT}} = \left( \frac{C_x}{C_{CT}} \right)^b \quad (5)$$

Средства измерения в эмиссионном спектральном анализе подразделяют на визуальные (стилоскоп, стиллометр), фотографические (спектрографы), фотоэлектрические (квантометры).

Интенсивность спектральной линии зависит от множества внутренних факторов, неподдающихся учету. Поэтому на практике используют только градуировочные графики. Для их построения нужны эталоны – стандартные образцы состава и свойств вещества. Это большая проблема, так как метод эмиссионного спектрального анализа – матричнозависимый. На способность к излучению данным атомом влияют сопутствующие компоненты и фазовое состояние элемента в сложной пробе.

#### 4.3.7. Молекулярная и атомная спектрофлуориметрия

Методы спектрофлуориметрии основаны на явлении люминесценции – свечение вещества без нагревания или холодное свечение.

Известно несколько видов люминесценции:

- Фотолюминесценция- свечение вещества после поглощения электромагнитного излучения оптического диапазона. Фотолюминесценцию подразделяют на флуоресценцию (свечение после  $10^{-9}$  с после УФ-облучения) и фосфоресценцию (свечение после  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  с после УФ-облучения);
- Катодолюминесценция – свечение вещества после его бомбардировки пучком быстролетающих электронов;
- Хемилюминесценция – свечение продукта химической реакции без внешнего воздействия;
- Рентгенолюминесценция – свечение вещества после облучения его рентгеновским излучением.

Все люминесцирующие вещества имеют общее название – люминофоры. Они могут находиться в любом агрегатном состоянии. В количественном химическом анализе в основном используется флуоресценция, часть объектов анализируют методом рентгенофлуоресценции и хемилюминесценции.

В фотолюминесценции переход частиц в возбужденное состояние происходит при облучении вещества ультрафиолетовым светом большой интенсивности. Для того, чтобы молекула или атом излучали энергию, нужно чтобы электроны очень быстро перешли с возбужденных колебательных уровней первого возбужденного электронного состояния на основной колебательный уровень этого же электронного состояния, т. е. чтобы все электроны оказались на основном колебательном уровне первого возбужденного состояния. Это может произойти за счет столкновения с окружающими молекулами, тогда избыточная колебательная энергия очень быстро теряется до значений энергий основного колебательного возбужденного состояния (внутренняя конверсия). В конденсированных фазах вероятность таких переходов велика. Переход в основное невозбуждённое состояние в этом случае сопровождается излучением – флуоресценцией. Электроны могут перейти с основного колебательного уровня первого возбужденного состояния, если оно устойчиво, тогда экспериментально можно наблюдать явление фосфоресценции.

Спектр люминесценции состоит из полос излучения. Полосы излучения в спектре люминесценции при комнатной температуре бесструктурные и очень широкие,  $\Delta\lambda = 100\text{--}120$  нм. При понижении температу-

ры пробы, например, раствора, до температуры жидкого азота (77 °К) спектры флуоресценции становятся структурированными или линейчатыми, состоящими из набора узких полос. Эти спектры используют для качественного анализа, иногда и для количественного, например, для определения ароматических и полиароматических соединений в объектах окружающей среды.

Характеристиками чувствительности метода являются величины:

$B_э$  – энергетический выход флуоресценции и  $B_{кв}$  – квантовый выход флуоресценции.

$B_э$  и  $B_{кв}$  характеризуют эффективность преобразования энергии поглощения в энергию излучения. Чем больше  $B_э$  и  $B_{кв}$ , тем интенсивнее флуоресценция от одного и того же количества вещества, тем чувствительнее метод анализа.

На практике при разработке методик анализа находят область облучения, где энергетический выход не зависит от длины волны облучающего света. В этой области  $B_э = \text{const}$  и это главное условие спектрофлуориметрического метода анализа. Именно для этой области выполняется функциональная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации вещества в пробе.

Высокая чувствительность метода требует особых условий к помещению, чистоте лабораторной посуды, реактивов, воды для его реализации.

При комнатной температуре флуоресценцией обладают редкоземельные элементы, алифатические, насыщенные циклические, ароматические, с большой сопряженной системой двойных связей органические вещества и комплексные соединения органических веществ с ионами металлов.

#### 4.4. Хроматографические методы анализа

**Хроматография** – это, в первую очередь, способ разделения веществ, основанный на перемещении дискретной зоны вещества в потоке подвижной фазы вдоль слоя неподвижного сорбента и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных процессов [27–30].

Простота, эффективность и универсальность методов хроматографии дали возможность широко использовать ее в различных областях науки, промышленности и техники.

С помощью хроматографии возможно:

- разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты;
- разделение и выделение растительных и животных пигментов, изотопов, редкоземельных элементов и других веществ;

- -очистка веществ от примесей;
- концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов;
- определение молекулярной структуры некоторых соединений путем установления связи между сорбируемостью и строением данного вещества;
- -качественный и количественный анализ исследуемых веществ.

К основным признакам, по которым классифицируют методы хроматографии относятся:

- агрегатное состояние фаз;
- природа явлений, лежащих в основе разделения;
- способы проведения хроматографического анализа;
- аппаратное оформление процесса хроматографирования;
- цель осуществления процесса хроматографирования.

Классификация методов колоночной хроматографии по агрегатному состоянию фаз, то есть по природе используемых подвижной и неподвижной фаз представлена в табл. 6.

Таблица 6

*Классификация методов колоночной хроматографии по природе подвижной и неподвижной фаз*

Неподвижная фаза	Подвижная фаза		
	Газ	Флюид	Жидкость
Твердая	ГТХ (газо-твердофазная хроматография)	СФХ (сверхкритическая флюидная хроматография)	ЖТХ (жидко-твердофазная хроматография)
Жидкая	ГЖХ (газо-жидкостная хроматография)		ЖЖХ (жидко-жидкостная хроматография)

Классификация **по признаку природы явлений**, лежащих в основе разделения, подразделяет хроматографию:

- адсорбционную,
- распределительную,
- осадочную.

**Классификация по способам (методам) проведения анализа:**

- фронтальный,
- проявительный,
- вытеснительный

**Фронтальный метод** весьма эффективен для препаративного выделения чистого вещества из технического образца при условии, что это вещество удерживается в колонке слабее всех других компонентов объекта анализа.

**Проявительный (элюентный) метод** выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. В отличие от фронтального в проявительном методе исследуемую смесь вводят в колонку в виде порции раствора или газа, а не непрерывно. После введения такой порции колонку промывают растворителем или газом-носителем (проявителем или элюентом). На выходе из колонки детектор фиксирует непрерывно концентрацию компонентов, а связанный с ним регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделенных компонентов.

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии.

**Вытеснительный метод** отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют растворимое вещество (в жидкостной хроматографии) или вещество в газообразном состоянии (в газовой хроматографии). Это вещество должно адсорбироваться сильнее любого из компонентов разделяемой смеси. Оно называется вытеснителем, так как, обладая наибольшей сорбируемостью, вытесняет более слабо сорбирующиеся компоненты разделяемой смеси.

В зависимости от **аппаратурного оформления** процесса хроматографирования различают колоночную и плоскостную хроматографии. Колоночная хроматография отличается тем, что процесс проводят в насадочной или капиллярной хроматографической колонке. В последнем случае метод называется капиллярной хроматографией. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают слоем жидкости или пылью адсорбента. Плоскостная хроматография включает в себя два вида: бумажную и тонкослойную. В бумажной хроматографии твердым носителем является специальная хроматографическая бумага, а метод, основанный на ее применении, является распределительной или осадочной хроматографией.

В зависимости от **цели проведения хроматографического процесса** различают аналитическую, неаналитическую и препаративную хроматографию. Аналитическая хроматография предназначена для определения качественного и количественного состава исследуемых смесей. Возможность анализа малых количеств вещества и малых его



концентраций обуславливает применение метода в биологии, медицине, физической химии, геохимии, криминалистике и т. д.

Неаналитическая хроматография – метод исследования физико-химических характеристик веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основании параметров хроматографических зон.

Цель препаративной хроматографии – выделение отдельных компонентов смеси в чистом виде.

**Ионообменная хроматография.** В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый стехиометрический обмен ионов, содержащихся в хроматографируемом растворе, на ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками. Иониты могут быть органические и неорганические, природные и синтетические. По знаку обменивающихся ионов различают катиониты (для обмена катионов) и аниониты (для обмена анионов).

Можно привести и другие способы классификации хроматографических методов анализа. Этому посвящены специальные издания, например, [27–30], и в данном пособии не рассматриваются.

## **4.5. Основные способы определения концентрации аналита**

### **4.5.1. Классификация методов анализа по способу градуировки**

Методы анализа подразделяются на три класса с точки зрения спецификации процедуры градуировки. Под *градуировкой* понимается набор операций, проводимых в определенных условиях и призванных установить соответствие между показаниями измерительного прибора либо измерительной системы и соответствующими им известными значениями измеряемого параметра.

#### **1. Расчетные (абсолютные) методы**

*Расчетный метод* – это метод, в котором конечный результат находят из результатов измерений (таких величин, как масса образца, объем раствора титранта, масса осадка), полученных в процессе анализа, путем вычислений, основанных на фундаментальных физических или химических законах. Примерами расчетных методов химического анализа являются титриметрический, гравиметрический и кулонометрический методы.

#### **2. Относительные методы**

*Относительный метод* – это метод, основанный на сравнении результатов измерений для анализируемого образца и серии образцов сравнения известного состава при использовании системы определения, для которой зависимость сигнала (отклика) от содержания (в идеальном случае линейная) в соответствующем рабочем диапазоне определяется

экспериментально и которую не требуется рассчитывать теоретически. Содержание определяемого компонента в пробе находят с помощью интерполяции зависимости отклика детектора от содержания, полученной с помощью образцов сравнения. Примерами относительных методов могут служить многие современные спектроскопические и хроматографические методы.

### 3. Сравнительные методы

*Сравнительный метод* – это метод, основанный на сравнении сигналов для анализируемого образца и серии образцов сравнения при использовании системы определения, чувствительной не только к содержанию определяемого компонента, но и к различиям в составе матрицы.

Рассмотренные три категории методов [1] различаются с точки зрения способа нахождения концентрации определяемого компонента, т. е. характера связи между сигналами пробы и сигналами образцов сравнения.

#### 4.5.2. Способы внешних стандартов

В химическом анализе градуировка используется практически везде, однако конкретный способ ее выполнения зависит от применяемой методики. Для некоторых методик достаточно измерить сигнал от единственного образца сравнения (градуировка по одной точке). В других случаях используют градуировку по двум точкам – в области низких и высоких концентраций, так чтобы концентрация определяемого вещества в пробе оказалась между ними. В частности, для градуировки в области низких концентраций можно использовать раствор контрольного опыта. Все эти варианты являются разновидностями внешней градуировки (способа внешних стандартов), поскольку образцы сравнения измеряют отдельно от анализируемой пробы [1].

#### 4.5.3. Метод градуировочного графика

Обработку измерительной информации практически всегда начинают с построения **градуировочного графика**. Для этого готовят 5–8 эталонных растворов, подбирая концентрацию определяемого компонента такую, чтобы охватить весь диапазон измеряемых концентраций. Кроме эталонов обязательно готовят образец сравнения, который представляет собой либо растворитель, либо раствор, содержащий все компоненты, кроме определяемого. Эталонные растворы готовят разбавлением стандартных образцов состава или аттестованных смесей. Часто матрица стандартного образца или аттестованной смеси не адекватна матрице анализируемого вещества, что приводит к возникновению ме-

тодической погрешности. Итак, готовят серию стандартных растворов различной концентрации и измеряют аналитический сигнал, например, оптическую плотность в одинаковых условиях. Затем определяют аналитический сигнал исследуемого раствора и по графику находят соответствующее ей значение концентрации.

Интервал концентраций стандартных растворов подбирают таким образом, чтобы концентрация исследуемого раствора соответствовала примерно середине этого интервала.

Метод является наиболее распространенным в фотометрии. Основные ограничения метода связаны с трудоемким процессом приготовления эталонных растворов и необходимостью учитывать влияние посторонних компонентов в исследуемом растворе. Чаще всего метод применяется для проведения серийных анализов.

#### **4.5.4. Способ внутренней градуировки**

При использовании внутренней градуировки к пробе добавляют определенное количество вещества, близкого по свойствам к определяемому, называемом внутренним стандартом. Его используют для контроля аналитической методики. Целесообразно, чтобы внутренний стандарт прошел вместе с пробой через все стадии анализа. Поэтому внутренний стандарт следует добавлять к пробе на самых ранних стадиях. Главная предпосылка способа внутренней градуировки состоит в том, что на каждом этапе методики поведение внутреннего стандарта подобно поведению определяемого компонента. Поэтому необходимо, чтобы внутренний стандарт был действительно как можно ближе к определяемому веществу по своим свойствам, находился в таком же физическом состоянии (с точки зрения размера частиц, характера поверхности и т. д.), что и материал пробы, и был хорошо перемешан с ним. При соблюдении всех этих условий отношение аналитических сигналов определяемого компонента и внутреннего стандарта дает более достоверную информацию, чем сигнал определяемого компонента сам по себе.

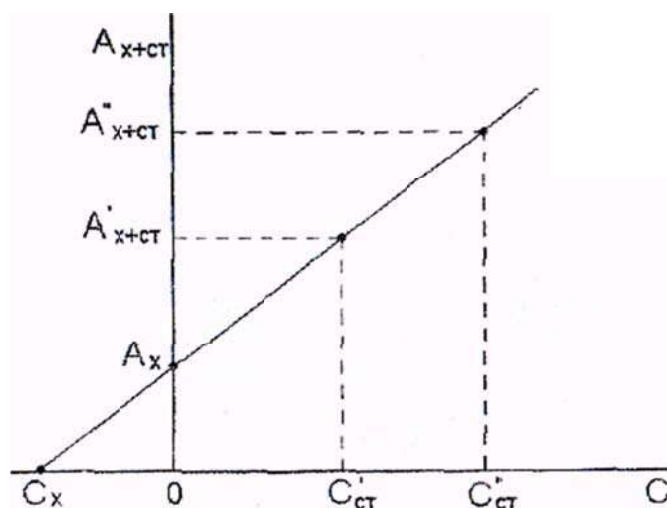
#### **4.5.5. Метод добавок**

Этот метод применяют [29] для анализа сложных растворов, т. к. он позволяет автоматически учитывать влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Сначала измеряют аналитический сигнал исследуемого раствора с неизвестной концентрацией  $A_x$ , затем в анализируемый раствор добавляют известное количество стандартного раствора определяемого компонента ( $C_{ст}$ ) и измеряют аналитический сигнал  $A_{x+ст}$ , откуда находят концентрацию определяемого компонента:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} \quad (6)$$

Для повышения точности добавку стандартного раствора определяемого компонента делают дважды и полученный результат усредняют.

Концентрацию анализируемого вещества в методе добавок можно также найти графическим путем (рис. 8).



*Рис. 8. Градуировочный график для определения концентрации вещества по методу добавок*

Уравнение показывает, что если строить график  $A_{x+ст}$  как функции  $C_{ст}$ , то получится прямая, экстраполяция которой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, равный  $-C_x$ . Действительно, при  $A_{x+ст} = 0$  из уравнения следует, что  $C_{ст} = C_x$ .

Этот способ наиболее часто используется в вольтамперометрических методах анализа [29].

#### **4.6. Выбор или разработка метода (методики) анализа**

При разработке или выборе метода анализа можно воспользоваться рекомендациями авторов [1], которые изложены ниже.

##### **4.6.1. Выбор метода (методики)**

Когда аналитик правильно уяснил себе цель проведения анализа, контроля, он должен выбрать соответствующие метод и методику. Если подобные анализы никогда раньше не проводились, разработка методики обычно начинается с изучения научной литературы. Немаловажную роль играет и практический опыт самого аналитика и его коллег в сходных областях деятельности.

Любая аналитическая методика включает следующие операции:

- отбор и хранение представительной пробы;
- пробоподготовку;
- непосредственно определение;
- расчеты и представление результатов.

Возможности выбора метода и методики могут быть ограничены доступностью необходимого оборудования и опытом работы персонала. Ключевой этап методики – перевод образца в форму, обеспечивающую получение правильных результатов и совместимую с выбранным способом измерения. Разработка методики включает в себя выбор отдельных взаимно согласованных операций и разработку средств контроля, позволяющих убедиться, что при последовательном выполнении этих операций вся методика в целом дает надежные результаты. Результаты анализа называются *достоверными*, если они правильны и хорошо воспроизводимы. Хорошая воспроизводимость достигается путем минимизации случайных погрешностей, а правильность – путем устранения систематических погрешностей.

Главная задача проверки методики состоит в слежении за поведением образца сравнения (стандартного образца) на всем протяжении анализа.

#### **4.6.2. Проверка методики анализа**

*Проверка методики анализа* – это процедура, позволяющая продемонстрировать, являются ли результаты достоверными и воспроизводимыми, а сама методика пригодной для решения поставленной задачи.

Проверке методики предшествует проверка оборудования, а также компьютеров и программного обеспечения (при использовании автоматизированных методик). В химическом анализе интересующая аналитика величина (как правило, это содержание того или иного компонента) почти никогда не измеряется непосредственно (в отличие от измерений физических величин – массы, длины, времени и т. д.). Перед измерением должна быть отобрана представительная генеральная проба, аналитик должен сократить ее до размеров лабораторной пробы и выделить из нее определяемый компонент или преобразовать его в форму, совместимую с выбранным способом регистрации.

Обычно методика включает в себя следующие стадии: подготовка проб (разложение, экстракцию, очистку) и (или) разделение компонентов; градуировку (для относительных и сравнительных методов); заключительную стадию измерения и регистрации сигнала. Эти традиционные этапы изображены на рис. 10.

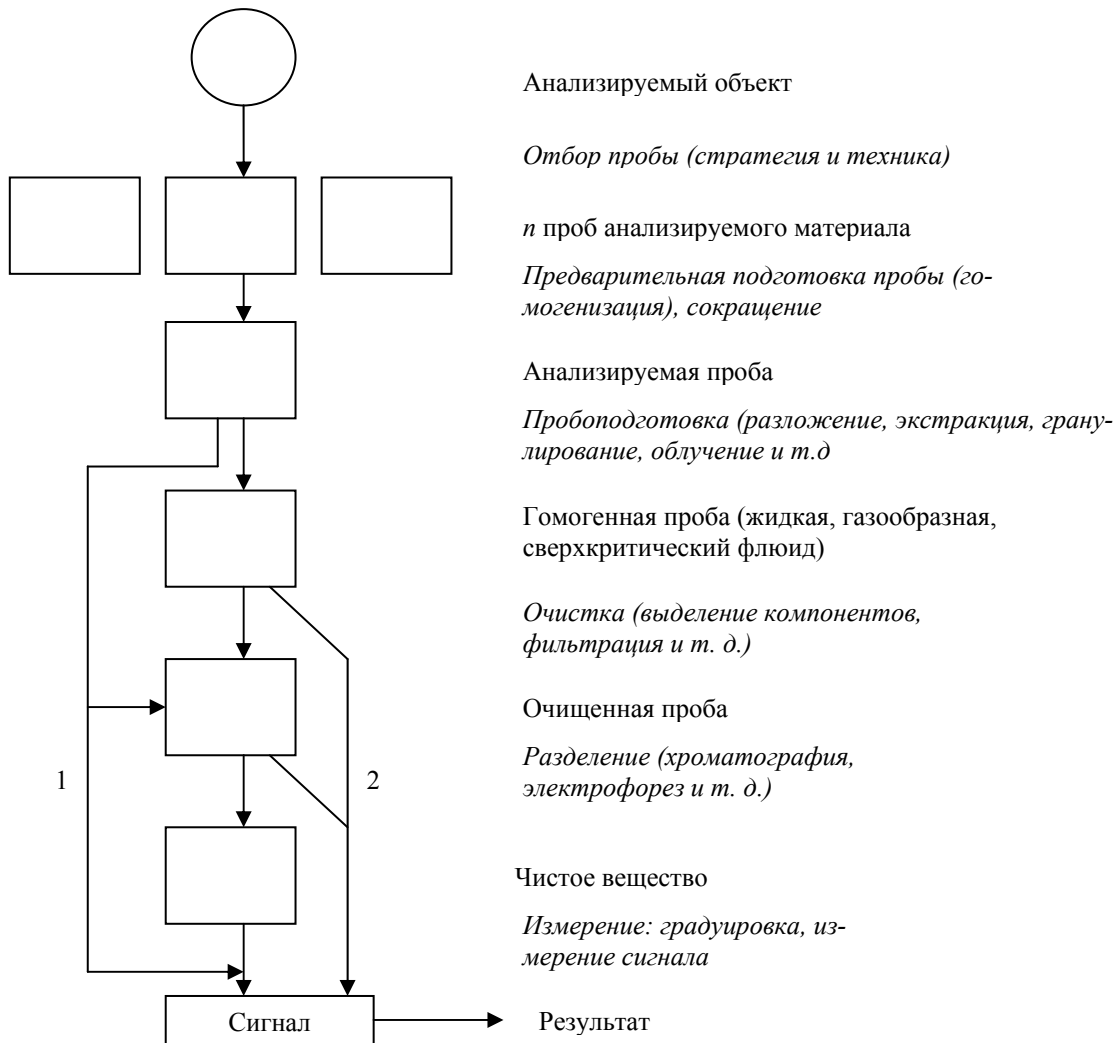


Рис. 9. Последовательность стадий методики анализа

Случайные погрешности можно считать и минимизировать, вводя

.....

Для методики же, разработанной самостоятельно, аналитик должен сам выполнить всю проверку целиком. Для этого необходимо разбить всю методику на отдельные этапы, подобные описанным выше, и доказать, что все возможные источники систематических погрешностей устранены, а также оценить вклад каждой отдельной стадии в общую погрешность.

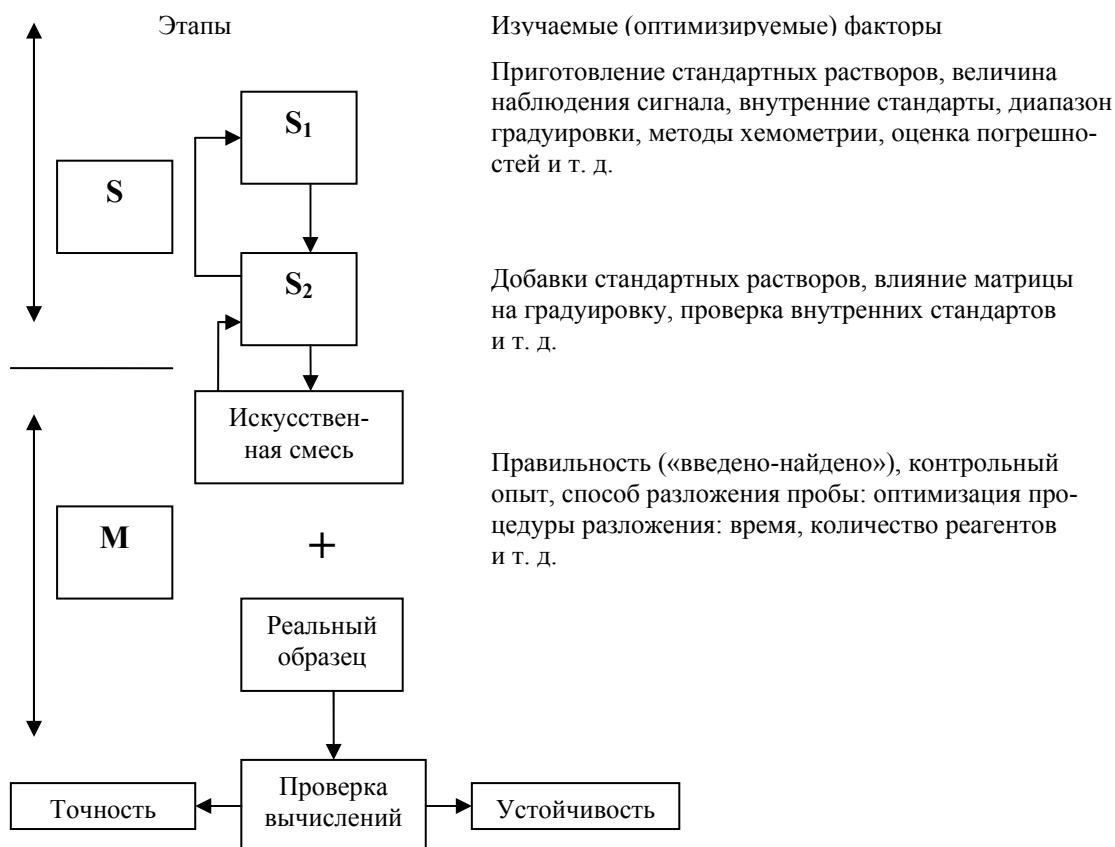


Рис. 10. Пошаговая проверка методики анализа

Методику можно использовать для повседневных анализов только в том случае, если она достаточно устойчива. В этом случае на результаты анализа не влияют такие факторы, как:

- незначительные изменения температуры в ходе пробоподготовки, переменная остаточная влажность образцов после высушивания и т. д.;
- замена частей оборудования;
- выполнение анализа другим лаборантом;
- небольшие изменения в составе матрицы, диапазоне концентраций определяемого вещества;
- изменения параметров окружающей среды – температуры, влажности, атмосферного давления.

Аналитик должен рассматривать опубликованные данные в качестве не более чем общих указаний, на основе которых ему предстоит разработать свою собственную методику и оценить ее характеристики применительно к реальным объектам. Даже стандартные методики нельзя механически переносить на объект с другой матрицей без полной проверки.

Процедура пошаговой проверки методики представлена на рис. 10 и состоит из следующих этапов:

1. Проверка заключительной стадии регистрации сигнала (стадия S на рис. 10).

Следует отметить, что в ходе градуировки часто возникают следующие ошибки:

- арифметические ошибки в вычислениях (в частности, при расчетах концентраций);
- ошибки, связанные с разбавлением;
- использование первичных стандартов нестехиометрического состава или недостаточной чистоты без проверки их качества;
- различные загрязнения, помехи, неподходящие внутренние стандарты либо неправильный способ их добавления к образцам сравнения и анализируемым пробам;
- неправильная коррекция фона и способ учета результатов контрольного опыта;
- неправильное использование единиц измерения (таких, как частей на тысячу, миллион, миллиард; необоснованное применение соотношения  $1\text{ г}=1\text{ мл}$  к органическим растворителям или концентрированным кислотам при приготовлении стандартных растворов);
- несоответствие матриц пробы и образцов сравнения и др.

Эти ошибки следует исключить и устранить в процессе разработки методики анализа.

На этом же этапе необходимо исследовать, оценить масштаб и по возможности решить все проблемы, связанные с взаимным влиянием, разделением, выбором внутреннего стандарта для количественного анализа, применением средств хемометрики для правильной градуировки.

Ошибки, допущенные в ходе градуировки, могут вызвать различия в результатах, полученных в разных лабораториях, на несколько порядков величин.

2. При переходе к изучению экстрактов или продуктов разложения пробы все выводы (в частности, относительно параметров градуировки, диапазона линейности, условий регистрации аналитических сигналов, внутренних стандартов и т.д.), полученные на первой стадии проверки, следует проверить заново применительно к новой ситуации. Матрица и



ее компоненты могут стать источниками новых помех (матричные эффекты).

3. На стадии подготовки твердой пробы (стадия М на рис. 10) проводится оптимизация процедуры извлечения компонентов из пробы или разложения пробы и оценивается ее эффективность.

4. После полной проверки всех стадий методики целесообразно разработать процедуру контроля, позволяющую быстро устанавливать источник погрешностей, которые могут возникнуть при ее повседневном использовании. Система контроля должна быть органично встроена в методику. Все больше стандартов, разработанных для решения сложных аналитических задач, содержат критерии и характеристики, применимые для контроля различных этапов методик.

5. Для полностью проверенной методики существует возможность статистического контроля ее характеристик с помощью контрольных карт. Подобные карты используют при периодическом анализе стандартных образцов для контроля, их представительности, однородности и устойчивости во времени.

Такой контроль позволяет установить появление в ходе анализов нового источника систематических погрешностей, а также в ряде случаев следить за повторяемостью результатов (при выполнении параллельных измерений). Для этого аналитик периодически анализирует один и тот же образец и представляет результаты графически.

Исходно контрольные карты были разработаны в качестве одного из средств статистического контроля производства для непрерывного слежения за качеством продукции. Затем их стали использовать и для статистического контроля качества лабораторных анализов, позволяющего оперативно предупреждать о выходе методики из-под контроля и необходимости ответных действий со стороны аналитика. Если хотя бы один результат выходит за пределы границ тревоги, качество анализа уже не гарантировано. Однократное превышение предела предупреждения сигнализирует аналитику о возможных проблемах в будущем, хотя и не требует немедленного принятия мер. Однако если предел предупреждения превышен два раза подряд, необходимо установить причину этого. Если результаты неоднократно оказываются по одну и ту же сторону от средней линии, это может свидетельствовать о появлении источника систематической погрешности. Когда качество результатов выходит из-под контроля, от аналитика требуются действия аналогичные тем, которые он предпринял бы при видоизменении методики. Более подробно материал по контрольным картам представлен в разделах 7 и 8 настоящего пособия.

## 5. ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В соответствии с [8] **единство измерений** – состояние измерений, при котором их результаты выражены в допущенных к применению в Российской Федерации единицах величин, а показатели точности измерений не выходят за установленные границы.

Как видим в настоящее время особое внимание должно уделяться показателям качества результатов измерений. Они могут выражаться через показатели точности (правильности и прецизионности) или через выражение неопределенности. Эти два способа выражений показателей качества измерений обусловлены различными подходами к способам, трактованию и оцениванию, существующими среди метрологов.

В настоящем пособии особое внимание уделено показателям точности, правильности и прецизионности, наиболее часто употребляемым в количественных химических анализах. Способы определения и использования этих показателей подробно приведены в шести частях национального стандарта ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [31–36]. Следует отметить, что по этому стандарту под термином «метод» понимается «методика выполнения измерений».

### 5.1. Основные термины и определения

Ниже приведены термины и определения, относящиеся к показателям качества методов и методик анализа, сформулированные в ГОСТ Р 8.563-96 [3], ГОСТ Р ИСО МЭК 17025 [6], ГОСТ Р ИСО 5725 [31].

**Методика выполнения измерений (МВИ):** Совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленной погрешностью (неопределенностью).

**Аттестация МВИ:** Процедура установления и подтверждения соответствия МВИ предъявляемым к ней метрологическим требованиям.

**Метрологическая экспертиза МВИ:** Анализ и оценка выбора методов и средств измерений, операций и правил проведения измерений и обработки их результатов с целью установления соответствия МВИ предъявляемым метрологическим требованиям.

**Точность:** Степень близости результата измерений к принятому опорному значению.

**Принятое опорное значение:** Значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как:

а) теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах; б) приписанное или аттестованное значение, бази-

рующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации; в) согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы; г) 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 МВИ):** 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 конкретного метода измерений (конкретной МВИ) и систематической погрешностью метода 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) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, 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 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.

**Неопределенность (измерений):** Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

**Стандартная неопределенность:** Неопределенность результата измерений, выраженная в виде среднего квадратического отклонения (СКО).

**Суммарная стандартная неопределенность:** Стандартная неопределенность результата измерений, полученного через значения других величин, равная положительному квадратному корню суммы членов, причем члены являются дисперсиями или ковариациями этих других величин, взвешенными в соответствии с тем, как результат измерений изменяется при изменении этих величин.

**Расширенная неопределенность:** Величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине.

**Наблюдаемое значение:** Значение характеристики, полученное в результате единичного наблюдения.

**Результат измерений:** Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

## **5.2. Причины возникновения погрешности (неопределенности) результата измерения**

В ряде документов, например в «Руководстве по выражению неопределенности» [37], РМГ 43 [38] формулируются ряд источников и причин возникновения погрешности (неопределенности). Во-первых, это – ошибки, зависящие от структуры аналитической процедуры.

С целью обнаружения возможных источников 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 данных.
- Представление результатов.
- Интерпретация результатов.

Каждый из этих этапов далее может быть разбит на составляющие, отвечающие вкладам в неопределенность (погрешность). Приведенный ниже перечень (его нельзя считать исчерпывающим) включает в себя факторы, которые следует рассматривать в общем случае.

### **1. Пробоотбор:**

- Оценка однородности.
- Требуется ли несколько проб из разных частей партии?
- Находится ли материал в статистическом состоянии или в потоке?
- Физическое состояние материала (твердое вещество, жидкость или газ).
- Влияние температуры, давления.
- Оказывает ли влияние процесс пробоотбора на состав (например, различная адсорбция в системе пробоотбора)?

2. Подготовка пробы:
    - Процедура для обеспечения представительности проб.
    - Растворение.
    - Экстрагирование.
    - Загрязнение.
    - Дериватизация (химические эффекты).
    - Погрешности при разбавлении.
    - Концентрирование.
    - Контроль влияния формы существования компонента.
  3. Введение аттестованных стандартных образцов (СО) в измерительную систему:
    - Перегрузка в автоматизированных анализаторах.
    - Неопределенности аттестованных СО.
    - Соответствие СО и анализируемой пробы.
  4. Градуировка прибора:
    - Погрешности градуировки прибора при использовании аттестованных СО.
    - СО и его неопределенность.
    - 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).
  7. Представление результатов:
    - Окончательный результат.
    - Оценка неопределенности.
    - Доверительный уровень.
  8. Интерпретация результатов:
    - В отношении пределов/границ.
    - Соответствие требованиям нормативной документации.
    - Пригодность для конкретной цели.
- Существуют дополнительные виды погрешности (неопределенности), к которым можно отнести следующие:

9. Погрешность за счет замены истинного значения величины ее отображением (лучшим или худшим) в виде действительного или принятого опорного значения.

10. Погрешности за счет особенностей примененного метода измерений.

11. Приближения, принятые для воспроизведения величины в случае косвенных, совокупных и совместных измерений.

12. Применяемое средство измерения, его несовершенство, включающее искажение характеристик признаков измеряемой величины, поступающей на вход средства измерений, в процессе выполняемых ими измерительных преобразований. Кроме того, процесс действий, положенный в основу средства измерения, может быть неадекватен требованию воспроизводимой измеряемой величины.

13. Средство измерения, в зависимости от точности принятых при его конструктивной реализации решений, адекватных процессу измерения физических величин, являющихся источником инструментальных погрешностей, часто наиболее существующих среди всех источников погрешностей.

14. 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-то составляющую погрешности, то ее учитывают при оценке общей характеристики погрешности методики анализа.

### **5.3. Характеристики показателей качества методики (метода)**

#### **5.3.1. Общие положения**

Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» [31] используется разделение понятий показателей точности для методики (метода) и для результатов измерений.

Показателями точности метода (методики) являются приписанные характеристики погрешности методики. Численные значения этих показателей указываются разработчиком методики в документе на МВИ и в свидетельстве об аттестации МВИ. Они получены, как правило, путем проведения межлабораторного эксперимента с участием 8–20 лабораторий с использованием образцов для оценивания. Схема получения ре-

зультатов анализа (измерений) при проведении такого эксперимента представлена на рис. 11.

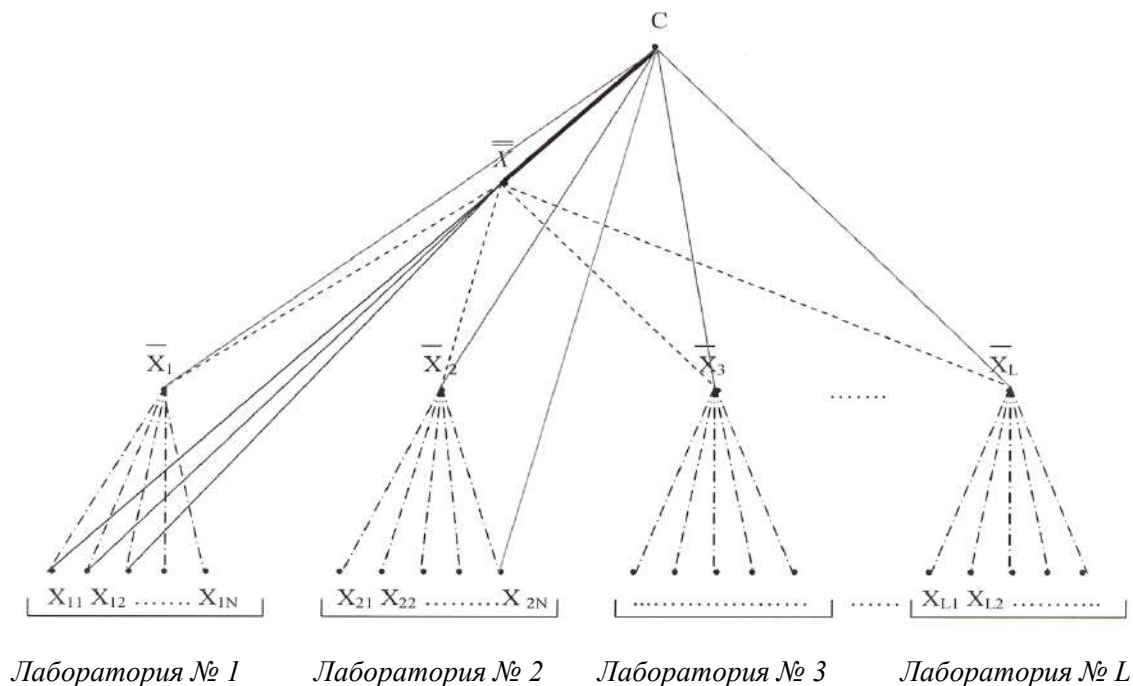


Рис. 11. Схема получения результатов анализа одного образца в различных лабораториях и сравнения их с аттестованным значением образца для оценивания

На рис. 11 использованы следующие обозначения:

$X_{LN}$  – результаты измерений анализа одного образца для оценивания, полученные в каждой ( $L$ ) лаборатории в условиях ( $N$ ) повторяемости;

$\bar{X}_L$  – среднее значение результата измерения образца для одной лаборатории;

$\bar{\bar{X}}$  – среднее из средних результатов измерений образца для всех лабораторий;

$C$  – принятое опорное значение, т. е. аттестованное значение (концентрации) образца для оценивания.

Рассмотрим на этом рисунке вектора на примере результатов, полученных в первой или второй лаборатории:

Вектор  $\bar{\bar{X}} \cdot C$  – 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  $\bar{X}_1 C$  или  $\bar{X}_2 C$  – характеризует правильность или систематическую погрешность первой (или второй) лаборатории;



Вектор  $\overline{X_1} \cdot \overline{\overline{X}}$  – показывает лабораторную составляющую систематической погрешности. Это разность между математическим ожиданием результатов анализа, полученных в отдельных лабораториях, и математическим ожиданием результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику.

В процессе разработки, аттестации и стандартизации методики лабораторные составляющие систематической погрешности по всем лабораториям обязательно учитываются.

Результаты в каждой L-лаборатории получены в условиях повторяемости, поэтому разброс параллельных результатов вокруг среднего характеризует повторяемость методики (описывается векторами:  $X_{11}\overline{X_1}; X_{12}\overline{X_1}; \dots; X_{1N}\overline{X_1}$ ) для каждой лаборатории. Эти вектора характеризуют случайную погрешность применительно к результатам анализа, полученным в условиях повторяемости (повторяемость).

Воспроизводимость метода (методики), т. е. случайная погрешность в условиях воспроизводимости, показывает разброс результатов всех лабораторий вокруг среднего из средних (вектора  $X_{11}\overline{\overline{X}}$  и т. д.). Как видно из вышеприведенной схемы, воспроизводимость складывается из повторяемости и лабораторной составляющей систематической погрешности. По вектору это разница между результатом конкретного определения и математическим ожиданием результата, полученного во всех лабораториях.

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

Итак, к качественным показателям методики, т. е. характеристикам погрешности, относятся такие понятия, как точность, правильность, повторяемость, воспроизводимость.

Эта схема показывает связь результатов измерений и составляющих показателей точности. Оценивание характеристик погрешности на основе межлабораторного эксперимента проводится по ГОСТ Р ИСО 5725 [31–36] и РМГ 61 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» [39].

Эти показатели рассматриваются и оцениваются при разработке и аттестации методик анализа. В документах на методики анализа представляются количественные характеристики показателей качества в виде приписанных характеристик погрешности метода (методики). Связь качественных и количественных характеристик, а также форма их представления приведена в таблице, рекомендуемой в РМГ 61 [39].

Таблица 7

*Номенклатура качественных и количественных характеристик методик анализа. Формы представления приписанных характеристик погрешности и её составляющих*

Качественные характеристики	Количественные характеристики	Формы представления
Точность методики (метода)	Показатель точности или приписанная характеристика погрешности методики анализа	Может быть 2 формы представления: 1. Точечная оценка: в виде $\sigma(\Delta)$ -СКО погрешности результатов анализа; 2. Интервальная оценка: в виде $\Delta_H$ и $\Delta_B$ при $P=0,95$ . Если $ \Delta_H = \Delta_B $ , то представляют $\pm\Delta$ – границы интервала, в которых находится погрешность с принятой доверительной вероятностью $P$ . Связь точечной и интервальной оценок: $\Delta = Z \cdot \sigma(\Delta)$ , где $Z$ – квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности $P$ .
Правильность методики	Показатель правильности или приписанная характеристика систематической погрешности методики анализа	1. Точечная оценка: в виде $\theta$ ; $\sigma(\Delta_c)$ , где $\theta$ – математическое ожидание систематической погрешности методики анализа; $\sigma(\Delta_c)$ – СКО неисключённой систематической погрешности методики анализа; 2. Интервальная оценка: границы $(\Delta_{c,H}; \Delta_{c,B})$ , в которых систематическая погрешность находится с принятой вероятностью $P$ . Если $\Delta_{c,H} = \Delta_{c,B}$ , то $\pm\Delta_c = Z \cdot \sigma(\Delta_c)$
Повторяемость методики	Показатель повторяемости или приписанная характеристика случайной погрешности методики анализа в условиях повторяемости	1. СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости – $\sigma^r$ 2. Предел повторяемости для $n$ -результатов параллельных определений – $r_n$
Воспроизводимость методики	Показатель воспроизводимости или приписанная характеристика случайной погрешности методики анализа в условиях воспроизводимости	1. СКО результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости $\sigma^R$ 2. Предел воспроизводимости – $R$ (для двух результатов анализа)

Приписанные характеристики погрешности метода являются установленными характеристиками. Это означает, что разработчик методики гарантирует, что любой оператор, работая строго по документу на данную МВИ, будет получать результаты анализа с погрешностью, не превышающей приписанную.

Следует отметить, что предел повторяемости ( $r$ ) – это есть допускаемое для принятой вероятности  $P$  абсолютное расхождение между результатами параллельных анализов, полученных в условиях повторяемости. До введения в действие ГОСТ Р ИСО 5725 под этим понятием подразумевали норматив контроля сходимости ( $d$ ).

Предел воспроизводимости ( $R$ ) – допускаемое для принятой вероятности  $P$  абсолютное расхождение между результатами, полученными в двух разных лабораториях. Ранее под этим понятием использовался норматив контроля воспроизводимости ( $D$ ) и он относился как к разным лабораториям, так и к разным условиям в одной лаборатории. В настоящее время термин «предел воспроизводимости», также как и «воспроизводимость», относится только к результатам, полученным в разных лабораториях. Для одной лаборатории используется термин «предел промежуточной прецизионности» –  $R_d$ .

### **5.3.2. Оценивание показателей точности методики (метода)**

Стандарт ГОСТ Р ИСО 5725 широко применяется для расчета показателей 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 является то, что здесь нет формул для расчета характеристик общей погрешности из составляющих, а также то, что используется только один алгоритм оценивания составляющих показателей точности – это метод с использованием образца для оценивания (стандартного образца).

В Российской Федерации с учетом возможностей и накопленного опыта по оцениванию характеристик погрешности Уральским НИИ Метрологии подготовлены МИ 2335-95, затем МИ 2336–2002, на основе которых разработаны межгосударственные рекомендации РМГ 61-2003 [39]. Последний документ дополняет ГОСТ Р ИСО 5725. В нем приведены методы оценивания показателей точности, исходя из численных значений показателей воспроизводимости и правильности методики. Кроме того, дополнительно к методу с использованием СО предлагаются другие алгоритмы оценивания: с использованием метода добавок, с использованием метода разбавления, с использованием другой аттестованной методики и т. д.

Все алгоритмы оценивания показателей в настоящем пособии не рассматриваются, поскольку это дело разработчиков методики анализа. Для примера можно рекомендовать ряд стандартов и документов [31–42] и др.

В соответствии с РМГ 61 [39] оценку значений характеристики погрешности методики – показателя точности методики анализа – проводят по установленным значениям характеристик ее случайной и систематической составляющих во всем диапазоне измерений (содержаний) определяемого компонента, указанном в документе на методику анализа.

Оценка показателей прецизионности может быть проведена либо с применением стандартного образца (СО) или аттестованной смеси (АС), либо на однородных и стабильных рабочих пробах контролируемого вещества.

Оценка показателя правильности методики анализа может быть проведена одним из следующих способов:

- с применением набора образцов для оценивания в виде СО или АС в условиях получения экспериментальных данных в нескольких лабораториях;
- с применением однофакторных планов эксперимента;
- с применением аттестованной методики с известными (оцененными) характеристиками погрешности (методики сравнения);
- с применением метода добавок;
- с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления;
- с применением расчетного способа (путем суммирования численных значений составляющих систематической погрешности).

Нормативы внутрилабораторного контроля устанавливают с учетом приписанной характеристики погрешности (ее составляющих), нормативы внешнего контроля – на ее основе.

Рассмотрим кратко схему оценивания значений характеристик погрешности.

В соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725–1 [31] и разделом 4 ГОСТ Р ИСО 5725–4 [34] при оценке показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости методики анализа каждый результат единичного анализа ( $X$ ) и приписанная характеристика погрешности ( $\Delta$ ) могут быть представлены в виде

$$X = C + \Delta_c + \Delta_{L,c} + \overset{\circ}{\Delta}_r \quad (7)$$

$$\Delta = \Delta_c + \Delta_{L,c} + \overset{\circ}{\Delta}_r, \quad (8)$$

где  $C$  – истинное (или в отсутствии его принятое опорное значение);

$\Delta_c$  – систематическая погрешность методики анализа;

$\Delta_{L,c}$  – лабораторная составляющая систематической погрешности, формирующая межлабораторную вариацию;

$\Delta_r$  – случайная погрешность результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости.

В случае, когда в качестве принятого опорного значения можно использовать оценку математического ожидания измеряемой характеристики, то есть среднее значение заданной совокупности результатов анализа ( $\bar{\bar{X}}$ ), то результат анализа и приписанная характеристика его погрешности ( $\Delta$ ) могут быть представлены в виде

$$X = \bar{\bar{X}} + \Delta_{L,c} + \Delta_r \quad (9)$$

$$\Delta = \Delta_{L,c} + \Delta_r, \quad (10)$$

где  $\bar{\bar{X}}$  – общее среднее (оценка математического ожидания) результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости;

$\Delta_{L,c}$  – лабораторная составляющая систематической погрешности;

$\Delta_r$  – случайная погрешность результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости.

Отметим, что дисперсия показателя точности формируется из дисперсий случайной и систематической погрешностей:

$$\sigma^2 = \sigma^2_c + \sigma^2_R, \quad (11)$$

поэтому для показателя точности можно расписать:

$$\sigma = (\sigma^2_c + \sigma^2_R)^{1/2} \text{ – точечная оценка,} \quad (12)$$

$$\Delta = 1,96(\sigma^2_c + \sigma^2_R)^{1/2} \text{ – интервальная оценка, где} \quad (13)$$

1,96 – квантиль при нормальном законе распределения и  $P=0,95$ .

Итак, характеристика погрешности методики анализа равна:

$$\Delta = 1,96\sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_R^2}. \quad (14)$$

Величина  $\Delta$  – абсолютное значение характеристики погрешности, имеющее те же единицы измерения, что и результат измерения –  $X$ .

Связь абсолютной ( $\Delta$ ) и относительной ( $\delta$ ) характеристики погрешности имеет вид:

$$\Delta = \frac{\delta}{100} \cdot \bar{X}; \quad (15)$$

$$\Delta = \frac{\delta}{X} \cdot 100. \quad (16)$$

Показатели точности используются при представлении результатов анализа в протоколах и при назначении нормативов контроля качества результатов анализа.

## **5.4. Характеристики погрешности результатов измерений**

### **5.4.1. Общие положения**

Каждая конкретная лаборатория имеет свои индивидуальные технические возможности и особенности, включая персонал, оборудование, помещения и др. Поэтому нельзя говорить об одинаковом качестве получения результатов анализа в различных лабораториях.

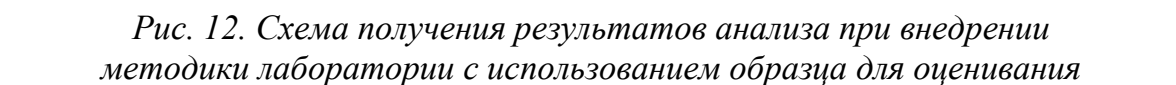
Национальный стандарт ГОСТ Р ИСО 5725 предполагает, что характеристики погрешности результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории должны быть установлены, т. е. оценены, при внедрении или постановке конкретной методики в данной лаборатории. И эти оцененные в лаборатории характеристики называются показателями качества (точности) результатов анализа (измерений). Они оцениваются в лаборатории часто путем проведения внутрилабораторного эксперимента при внедрении новой методики в лаборатории с использованием стандартных образцов или метода добавок с участием большого количества сотрудников лаборатории с варьированием различных факторов (время, приборы, реактивы).

Схема получения результатов измерений (анализа) при проведении такого эксперимента с использованием одного стандартного образца приведена на рис. 12.

Выбранный для анализа СО – образец стабильного состава, однородный, устойчивый во времени. В работе будут участвовать, например, L операторов. Каждый из них будет получать по N параллельных результатов определения, которые могут отличаться от числа параллельных определений ( $n$ ), указанных в методике. Такой эксперимент проводят в течение нескольких дней в разных условиях, предусмотренных методикой.

C – аттестованное значение СО или АС (образца для оценивания).

Вектор 2 показывает, как каждый результат анализа разбросан вокруг среднего из средних  $\overline{\overline{X}}$  (промежуточная прецизионность).



Вектор 4 показывает правильность, т. е. степень близости среднего из средних результатов анализа к принятому опорному значению. Правильность и промежуточная прецизионность есть составляющие показателя точности.

Вектор 5 – точность результатов анализа, характеризующая степень близости каждого результата к принятому опорному значению, т. е. аттестованному значению образца для оценивания.

#### 5.4.2. Расчет характеристик погрешности результатов измерений

Расчет характеристик погрешности результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории проводится согласно рекомендациям РМГ 76-2004 [43], разработанным Уральским НИИ метрологии.

Если по МВИ требуется проведение одного измерения, то этот результат называется **результатом единичного измерения или определения**. Такие результаты получают тогда, когда: объект нестабилен во времени и пространстве; он уникален и имеет в очень малых количествах; дорогостоящий.

Например, анализ проб воздуха, как правило, проводится по единичному определению, поскольку нельзя отобрать две одинаковые параллельные пробы воздуха.

В этом случае для расчета характеристики погрешности (неопределенности) можно воспользоваться ГОСТ 8.207 [40] или РМГ 43 [38]. Согласно ГОСТ 8.207 при прямых измерениях, как правило, в результате анализа получают два или несколько параллельных или последовательных результатов определений, за окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое из всех этих результатов определений:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n}, \text{ где} \quad (17)$$

$n$  – число параллельных определений.

Показатель точности (или погрешности) определяется мерой разброса (рассеяния) результатов определений вокруг среднего при отсутствии систематической погрешности. Разброс (рассеяние) результатов характеризуется величиной, называемой среднеквадратическим отклонением (СКО):

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \text{ где} \quad (18)$$

$n$  – число параллельных определений.

В случае, когда нет систематической погрешности, характеристика общей погрешности рассчитывается следующим образом:

$$\varepsilon \approx \frac{tS}{\sqrt{n}}, \text{ где} \quad (19)$$

$t$  – коэффициент Стьюдента.

При  $n \rightarrow \infty$  коэффициент  $t \rightarrow 2$ .

$\varepsilon$  – абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа при отсутствии систематической погрешности.



Поскольку химический анализ часто относят к косвенным методам измерений, то более правильно проводить оценивание характеристик погрешности результатов измерений, воспользовавшись рекомендациями РМГ 76 [43]. Ниже рассмотрен пример, позаимствованный у специалистов УНИИМ.

#### **5.4.3. Пример оценивания характеристики погрешности результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории**

1. *Исходные данные:* В лаборатории внедряется методика количественного химического анализа проб питьевой воды для определения в ней массовой концентрации ионов кобальта фотометрическим методом в диапазоне от 0,4 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. При этом поставлен эксперимент с использованием образцов для оценивания.

2. Делаются основные допущения и учитывают следующие требования к проведению эксперимента:

- Распределение случайной погрешности результатов измерения принимают нормальным, т. е. подчиняющимся нормальному закону распределения Гаусса.

- Распределение неисключенной систематической погрешности лаборатории принимают нормальным.

- В качестве образцов для оценивания используют стандартные образцы или смеси, аттестованные по процедуре приготовления. Для них известно аттестованное значение содержания элемента и погрешность их приготовления.

- Распределение погрешности аттестации образцов для оценивания принимают равномерным.

- Влияющие факторы пробы (другие компоненты, матрица пробы) не оказывают значимого влияния на погрешность результата измерения.

- Выбирается ряд точек по диапазону концентрации (внизу, середина,верху).

- Выбор количества образцов для оценивания проводится таким образом, чтобы содержание определяемого компонента позволило охватить весь диапазон измерений, предусмотренных методикой. В общем случае число образцов – не менее трех.

- Общий состав образцов для оценивания соответствует области применения методики.

- Образцы для оценивания должны быть стабильны во время проведения эксперимента. В противном случае нестабильность образцов учитывается при расчете показателя внутрилабораторной прецизионности.

- Образцы выбирают таким образом, чтобы погрешность, связанная с изменением содержания компонента в навесках этого образца бы-

ла пренебрежимо мала по сравнению с показателем повторяемости МВИ. В противном случае она будет одним из факторов, формирующих прецизионность результатов, полученных по методике.

3. В качестве образца для оценивания характеристики погрешности результатов измерения концентрации ионов кобальта был приготовлен следующий образец – аттестованный раствор, приготовленный на основе ГСО ионов кобальта. Аттестованные характеристики этого ГСО: аттестованное значение – 1 мг/см<sup>3</sup> ионов кобальта; аттестованная характеристика погрешности – относительное значение характеристики погрешности аттестованного значения – 1 %. Из ГСО приготовлен образец для оценивания; для него аттестованное значение  $C = 0,50$  мг/дм<sup>3</sup>; абсолютное значение характеристики погрешности приготовления образца для оценивания  $\Delta_0 = 0,01$  мг/дм<sup>3</sup>, что составляет 2 % отн.

Рассматриваем в качестве примера результаты анализа только одного образца.

4. Условия получения экспериментальных данных:

В лаборатории получают  $L$  серий результатов измерений; при этом разные серии получают в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности. Количество серий  $L \geq 20$ .

Напомним, что условия промежуточной прецизионности – это условия, когда результаты анализа одной и той же пробы получены в разных условиях (операторы, средства измерений, время и т. д.), но в одной и той же лаборатории.

Результаты измерений в пределах каждой серии получают в условиях повторяемости – это результаты параллельных определений. Количество таких результатов в пределах одной серии часто соответствует требованиям документа на МВИ. Для данной методики, рассматриваемой нами, оно равно двум.

5. Полученные результаты анализов представляют в виде табл. 8.

6. Проводятся следующие расчеты для определения показателя повторяемости. Расчет ведется по горизонталям, т.е для каждой строки табл. 8

Для каждой серии рассчитывается средний результат анализа:

$$X_i = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (20)$$

в общем случае

$$X_i = \frac{\sum X_{i,N}}{N}, \text{ где} \quad (21)$$

$N$  – число параллельных определений.

Таблица 8

Результаты определений массовой концентрации ионов кобальта  
в аттестованной смеси

Аттестованное значение $C$ , мг\дм <sup>3</sup>	Погрешность аттестованного значения, $\Delta_0$ , мг\дм <sup>3</sup>	№ серии $l=1 \dots L$ $L=20$	Результаты параллельного определения		Результат измерения (среднее арифметическое)	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений $S_L^2$
			1	2		
0,50	0,01	1	0,42	0,43	0,425	0,00005
		2	0,56	0,51	0,535	0,00125
		3	0,43	0,45	0,440	0,00020
		4	0,52	0,55	0,535	0,00045
		5	0,44	0,47	0,455	0,00045
		6	0,51	0,54	0,525	0,00045
		7	0,45	0,48	0,465	0,00045
		8	0,46	0,43	0,445	0,00045
		9	0,55	0,51	0,530	0,00080
		10	0,48	0,51	0,495	0,00045
		11	0,49	0,52	0,505	0,00045
		12	0,50	0,53	0,515	0,00045
		13	0,51	0,50	0,505	0,00005
		14	0,45	0,48	0,465	0,00045
		15	0,44	0,46	0,450	0,00020
		16	0,53	0,55	0,540	0,00020
		17	0,54	0,53	0,535	0,00005
		18	0,47	0,50	0,485	0,00045
		19	0,42	0,45	0,435	0,00045
		20	0,56	0,45	0,505	0,00605

Рассчитывается выборочная дисперсия для каждой серии (строки):

$$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} (X_{l,n} - X_l)^2}{N-1} = \frac{(X_1 - X_l)^2 + (X_2 - X_l)^2}{2-1}. \quad (22)$$

Полученные значения дисперсий заносят в таблицу.

Для расчета одного значения показателя повторяемости из двадцати полученных дисперсий необходимо убедиться в их однородности. Такую проверку проводят, например, по критерию Кохрена.

Для этого для всех вычисленных дисперсий выбирают наибольшее значение, в нашем примере это

$$S_{20}^2 = 0,00605 = S_{\max}. \quad (23)$$

Находят сумму всех дисперсий

$$\sum_{l=1}^{l=20} S_l^2 = 0,0138. \quad (24)$$

Находят расчетное значение:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_i^2} = \frac{0,00605}{0,0138} = 0,44. \quad (25)$$

Сравнивают его с критическим значением критерия Кохрена (из справочной таблицы) – для числа степеней свободы  $\nu = N - 1 = 2 - 1 = 1$  и  $f = 20$  – количество дисперсий, участвующих в расчетах для  $P = 0,95$ . В нашем случае величина  $G_{\text{табл.}} = 0,389$ .

Сравнивают расчетное с табличным значением.

Если  $G_{\text{расч}} \geq G_{\text{табл.}}$ , то принимают что дисперсии однородны, следовательно, всем результатам анализа можно приписать одно значение СКО:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_l^2}{L}}. \quad (26)$$

Если  $G_{\text{расч}} < G_{\text{табл.}}$ , то дисперсии неоднородны, поэтому из результатов исключают результаты с максимальной дисперсией и заново рассчитывают величины  $G_{\text{расч}}$  и  $\sum_{l=1}^L S_l^2$ .

В рассматриваемом примере получено, что  $G_{\text{расч}} > G_{\text{табл.}}$ . Это значит, что рассматриваемые дисперсии не являются однородными, поэтому наибольшую дисперсию исключают из дальнейших расчетов.

Заново выбирают результат с максимальной дисперсией (0,00125) и вновь рассчитывают сумму всех дисперсий (0,00775). Рассчитывают величину  $G_{расч}$  и сравнивают ее с  $G$  табл. для случая  $f = 19$ ,  $v = 1$ ,

$$G_{табл} = 0,403, \quad G_{расч} = \frac{0,00125}{0,00775} = 0,16$$

Получили, что  $G < G_{табл}$ , следовательно, дисперсии однородны, поскольку рассчитанная величина  $G$  не превышает табличной.

После этого можно установить одно значение показателя повторяемости для результатов, полученных всеми операторами по внедряемой методике в конкретной лаборатории.

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'=19} S_i^2}{L'}} = \sqrt{\frac{0,00775}{19}} = 0,0202,$$

где:  $L'$  - то количество серий, которое осталось после проверки серий на однородность, равное 19.

Принимаем, что значение СКО повторяемости  $\sigma_r = S_r = 0,0202 \text{ мг} / \text{дм}^3$ . Это есть первая, полученная в лаборатории, характеристика погрешности результатов измерений – показатель повторяемости.

7. Проводят расчет для оценивания второй характеристики, то есть показателя внутрилабораторной прецизионности. Для этого используют средние результаты (по вертикали) по сериям (19 серий), поскольку от серии к серии были разные условия получения результатов анализа.

Рассчитывают общее среднее арифметическое ( $X$ ) значение по результатам 19 анализов ( $X_i$ ).

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{L'} X_i}{L'} = \frac{\sum_{i=1}^{19} X_i}{19} = 0,489 \text{ мг} / \text{дм}^3$$

Рассчитывают СКО в условиях промежуточной прецизионности:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{19} (X_i - X)^2}{19 - 1}} = 0,0397 \text{ мг} / \text{дм}^3$$

Принимают, что  $\sigma_{RA} \approx S_R$  есть значение показателя промежуточной прецизионности результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности;  $\sigma_{RA} = 0,0397 \text{ мг/дм}^3$

8. Проводят оценивание систематической погрешности результатов анализа в лаборатории при реализации методики.

Для этого рассчитывают  $\Theta$  – разность общего среднего значения результатов анализа и аттестованного значения образца (аттестованный раствор); величина  $\Theta$  обычно никогда не равна нулю. В нашем случае  $\Theta = X - C = 0,489 - 0,50 = -0,011 \text{ мг/дм}^3$ .

Далее проверяют значимость ( $\Theta$ ) на фоне случайного разброса данных с использованием критерия Стьюдента. Для этого рассчитывают  $t_{расч}$  и сравнивают  $t_{табл}$

$$t_{расч} = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}} = \frac{|-0,011|}{\sqrt{\frac{0,0397^2}{19} + \frac{0,01^2}{3}}} = \frac{0,011}{0,0108} = 1,01,$$

где:  $\frac{S_R^2}{L}$  – дисперсия общего среднего результата, деленная на число используемых результатов анализа;

$\frac{\Delta_0^2}{3}$  – дисперсия аттестованного значения образца для оценивания.

Табличное значение  $t_{табл} = 2,10$  для  $P = 0,95$ , и  $f = 19 - 1 = 18$ .

Если  $t_{расч} \leq t_{табл}$  ( $f = L - 1$ ), тогда можно считать, что величина  $\Theta_m$  не значима на фоне случайного разброса данных, т. е. расхождение обусловлено только случайным разбросом данных. Тогда принимают, что величина  $\Theta_m = 0$ .

Если  $t_{расч} \geq t_{табл}$  ( $f = L - 1$ ), то величина  $\Theta_m$  значима на фоне случайного разброса данных. Тогда эта систематическая погрешность должна учитываться в лаборатории.

Так как в рассматриваемом примере  $t_{расч} < t_{табл}$ , то делают вывод, что оценка систематической погрешности лаборатории не значима на фоне случайного разброса и ее можно принять равной нулю.

Границы, в которых с принятой доверительной вероятностью  $P = 0,95$ , находится неисключенная систематическая погрешность лаборатории, рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{в,с} = \Delta_{н,с} = |\Delta_c| = 1,96 \cdot \sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96 \cdot \sigma_c,$$

где  $\sigma_c$  – среднеквадратичное отклонение неисключенной систематической погрешности лаборатории

$$|\Delta_c| = 1,96 \cdot \sigma_c = 1,96 \cdot 0,0108 = 0,0212 \text{ мг} / \text{дм}^3.$$

Поскольку границы интервала одинаковы, то можно записать

$$\pm \Delta_{c\Lambda} = 1,96 \cdot \sigma_c = \pm 0,0212 \text{ мг} / \text{дм}^3.$$

9. Вычисляют последнюю величину, которая характеризует погрешность результатов измерений.

Рассчитывают границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов измерений, полученных при реализации методики, находится с принятой вероятностью  $P=0,95$ . Дисперсия погрешности формируется за счет дисперсий случайной и систематической погрешности.

Характеристику погрешности рассчитывают по формуле

$$\Delta_g = |\Delta_n| = \pm \Delta = \pm 1,96 \cdot \sqrt{(\sigma_R)^2 + (\sigma_c)^2} = 1,96 \cdot \sqrt{0,0397^2 + 0,0108^2} = 0,0806 \text{ мг} / \text{дм}^3.$$

10. Обобщают результаты, полученные в лаборатории, для рассмотренного диапазона концентраций по всем результатам анализа:

$\sigma_r, \text{мг} / \text{дм}^3$	$\sigma_{R\Lambda}, \text{мг} / \text{дм}^3$	$\pm \Delta_{c\Lambda}, \text{мг} / \text{дм}^3$	$\pm \Delta_{\Lambda}, \text{мг} / \text{дм}^3$
<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,02</b>	<b>0,08</b>

В свидетельстве об аттестации данной методики были представлены следующие приписанные характеристики погрешности методики:

$\sigma_r, \text{мг} / \text{дм}^3$	$\sigma_R, \text{мг} / \text{дм}^3$	$\pm \Delta_c, \text{мг} / \text{дм}^3$	$\pm \Delta, \text{мг} / \text{дм}^3$
<b>0,02</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,10</b>

Итак, при реализации методики в конкретной лаборатории показатели качества результатов анализа в лаборатории в целом не хуже, чем указанные в документе на методику выполнения измерений.

По результатам оформляется протокол по форме, приведенной в РМГ 76 [43] и составляется акт о том, что методика считается внедренной в лабораторию.

Недавно приняты новые рекомендации по метрологии Р 50.2.060-2008 [44], содержащие различные методы внедрения стан-

дартизованных методик в лабораторию, которые следует применять в любой а особенно в аккредитованной лаборатории.

Кроме того в данных рекомендациях [44] приведены таблицы, показывающая соответствие числовых значений приписанных характеристик погрешности измерений и расширенной неопределенности измерений. Эти соответствия показателей точности и неопределенности приведены в табл. 9 и 10.

Таблица 9

*Номенклатура показателей качества методик химического анализа*

Приписанная характеристика погрешности, характеристики составляющих погрешности	Расширенная неопределенность, составляющие расширенной неопределенности
<b>Показатель точности методики</b>	
$\Delta$ – приписанная характеристика погрешности (интервальная оценка)* $\sigma(\Delta)$ – СКО приписанной характеристики погрешности (точечная оценка) $\Delta = Z\sigma(\Delta)$ , где $Z$ – квантиль распределения $X \pm \Delta$ , $P$ – форма представления результата анализа $X$ – результат анализа	$U$ – расширенная неопределенность (интервальная оценка) $u_c$ – суммарная стандартная неопределенность (точечная оценка) $U = ku_c$ , где $k$ – коэффициент охвата $y \pm U$ , $k$ – форма представления результата анализа $y$ – результат анализа
<b>Показатель воспроизводимости методики</b>	
$\sigma_R$ – СКО воспроизводимости методики ( $\sigma_R \approx S_R$ )	$S_R$ – оценка стандартного отклонения воспроизводимости $\leftrightarrow$ стандартная неопределенность (в условиях воспроизводимости)
<b>Показатель повторяемости методики</b>	
$\sigma_r$ – СКО повторяемости методики ( $\sigma_r \approx S_r$ )	$S_r$ – оценка стандартного отклонения повторяемости $\leftrightarrow$ стандартная неопределенность (в условиях повторяемости)
<b>Показатель правильности методики</b>	
$\theta$ – оценка математического ожидания систематической погрешности (вводимая поправка в результаты измерений) $\Delta_c$ – оценка систематической погрешности методики	$\hat{\delta}$ – оцененное смещение (вводимая поправка в результаты измерений) $U(\hat{\delta})$ – расширенная неопределенность оценки смещения



$\Delta_c = Z\sigma_c$	$U(\hat{\delta}) = k u(\hat{\delta})$
$\sigma_c$ – СКО неисключенной систематической погрешности	$u(\hat{\delta})$ – стандартная неопределенность оценки смещения
* $ \Delta_n  = \Delta_v = \Delta$ , где $[\Delta_n, \Delta_v]$ – границы интервала (н – нижняя; в – верхняя), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по методике, находится с принятой вероятностью $P$ .	

Таблица 10

*Связь СКО приписанной характеристики погрешности и суммарной стандартной неопределенности с их составляющими*

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

### Контрольные вопросы

1. Какие нормативные документы являются основными для оценивания характеристик погрешности?
2. Как производится оценивание показателей точности результатов анализа?
3. Чем отличается внутрилабораторный от межлабораторного эксперимента?
4. Какие допущения делаются при оценивании показателей качества результатов анализа?

## 6. РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### 6.1. Способы получения результата измерения

В испытательной лаборатории анализ может проводиться по двум разным формам, поскольку: в одних МВИ нет процедуры проведения параллельных определений, в других есть.

Если в методике не требуется проведение параллельных анализов, то анализ идёт следующим образом (рис. 13):

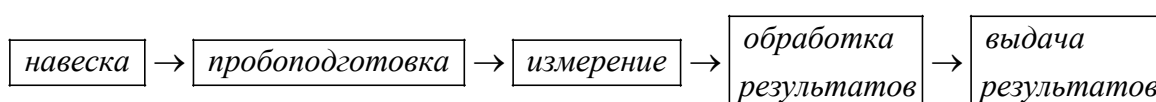
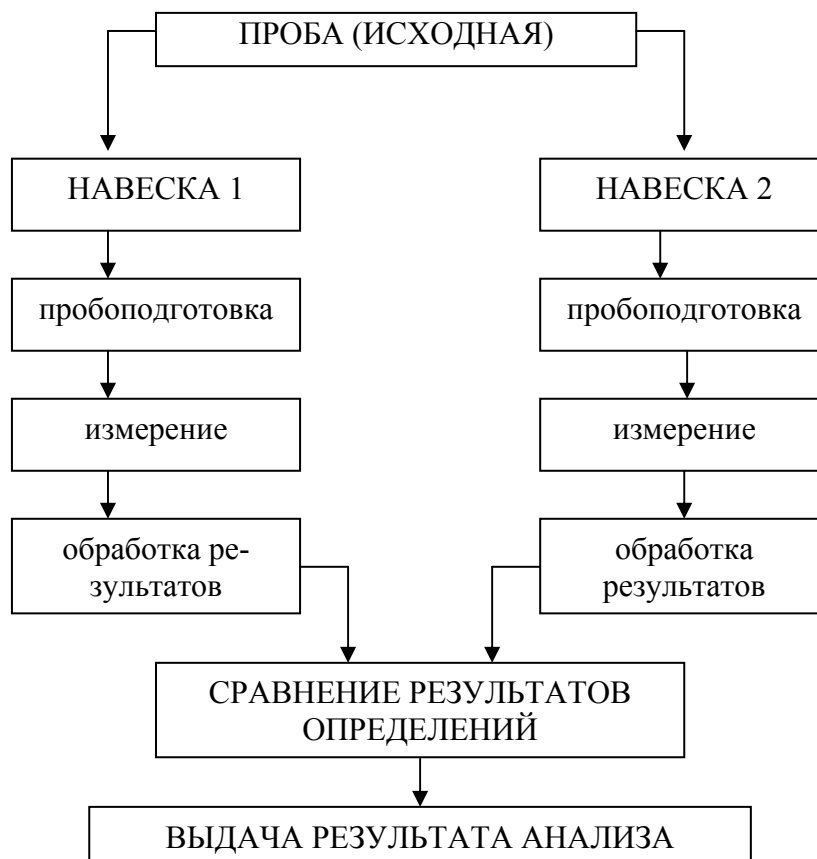


Рис. 13. Схема получения результата единичного анализа

Если в методике требуется проведение параллельных определений, то анализ идёт следующим образом (рис. 14):



*Рис. 14. Схема получения результата анализа*

Эти способы предусматривают, что в первом случае результат единичного определения (наблюдения) есть результат измерения. Во втором случае мы получаем два (или три) параллельных результата определения, далее проводим процедуру оценки качества этих результатов и рассчитываем результат измерения (анализа).

## **6.2. Оценка приемлемости результатов измерений**

На разных этапах работы лаборатории процедура контроля качества выполнения параллельных определений проводится по-разному. При проведении серийных анализов, т. е. анализа обычных рабочих проб, в аккредитованной испытательной лаборатории используется понятие и процедура оценки приемлемости результатов, полученных в условиях повторяемости. В ГОСТ Р ИСО 5725-6 [36] приведены различные схемы по оценке приемлемости, в зависимости от того, что анализы дорогостоящие или нет, длительные или нет, и т. д.

Рассмотрим приведенные в ГОСТ Р 5725-6 методы проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости.

Случай А – получают единичный результат измерений.

Получение только одного результата измерений не является общепринятым в производственной практике. В этом случае невозможно провести прямую статистическую проверку приемлемости такого результата измерений относительно заданного показателя повторяемости. Если результат измерений может оказаться некорректным, должен быть получен второй результат.

Случай Б – получают два результата определений

Два результата определений должны быть получены в условиях повторяемости. Абсолютное расхождение между ними должно в таком случае сравниваться с пределом повторяемости.

Численное значение предела повторяемости, равное максимально допускаемому расхождению между результатами параллельных определений, рассчитывается разработчиком методики, исходя из показателя повторяемости ( $\sigma_r$ ) и числа ( $n$ ) параллельных определений. Так при  $n = 2$  величина  $r = 2,77 \cdot \sigma_r$ .

И здесь возможны следующие случаи:

1 Случай, когда получение результатов измерений не является дорогостоящим.

Если абсолютное расхождение между результатами двух определений не превышает предела повторяемости  $r$ , оба результата признают

приемлемыми, и в качестве окончательного результата должно указываться среднее арифметическое значение результатов двух определений.

Если абсолютное расхождение превышает  $r$ , лаборатория должна получить еще два результата определений.

Если при этом диапазон ( $x_{\max} - x_{\min}$ ) результатов четырех измерений равен или меньше по значению критического диапазона для уровня вероятности 95 % для  $n=4$ ,  $CR_{0,95}(4)$ , то в качестве окончательного результата должно фиксироваться среднее арифметическое значение результатов четырех измерений. Коэффициенты критического диапазона представлены в справочных таблицах и предназначены для использования в расчетах критического диапазона согласно равенству

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\sigma_r \quad (26)$$

Например,

при  $n=2$  коэффициент  $f=2,77$ ;

при  $n=3$  коэффициент  $f=3,31$ ;

при  $n=4$  коэффициент  $f=3,63$  и т. д.

Если диапазон ( $x_{\max} - x_{\min}$ ) результатов четырех измерений больше критического диапазона для  $n=4$ , то в качестве окончательного результата должна фиксироваться медиана результатов четырех измерений.

Данная процедура резюмируется в блок-схеме, представленной на рис. 15, где  $x_{(2)}$  – второй наименьший результат;  $x_{(3)}$  – третий наименьший результат.

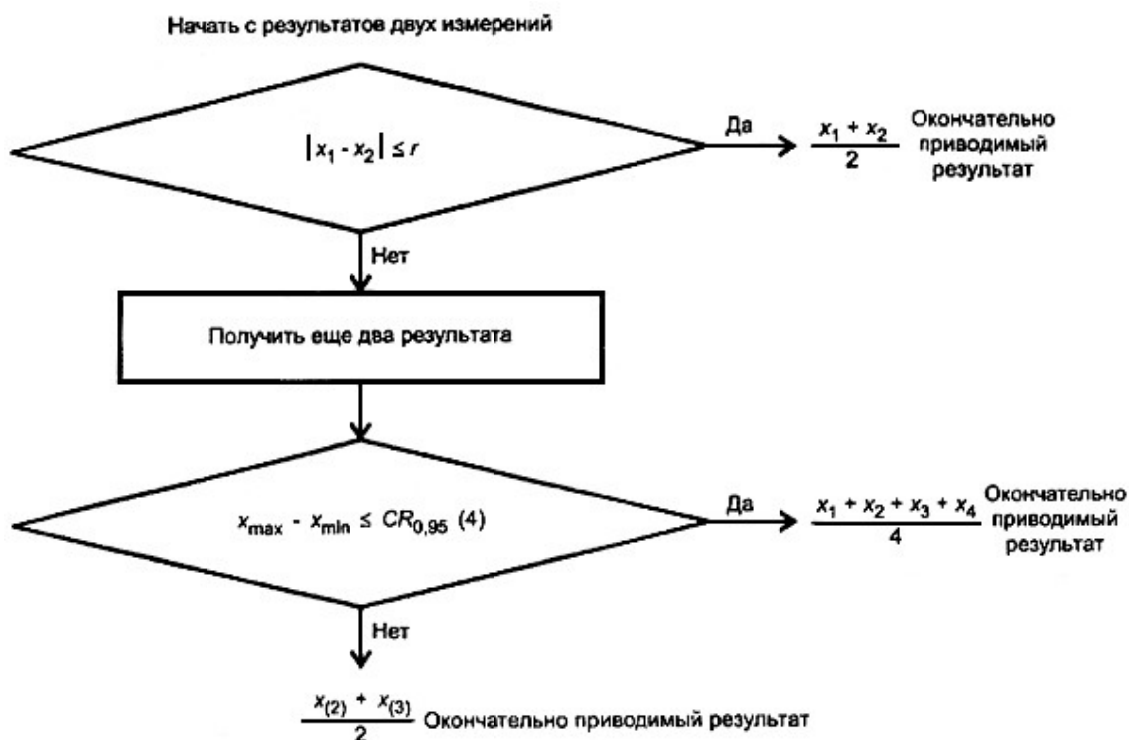


Рис. 15. Метод проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости для 1 случая

2 Случай, когда получение результатов измерений является дорогостоящим

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает  $r$ , оба результата признают приемлемыми, и в качестве окончательного результата должно указываться среднее арифметическое значение результатов этих двух измерений. Если полученное абсолютное расхождение превышает  $r$ , лаборатория должна получить еще один результат измерений.

Если при этом диапазон ( $x_{\max} - x_{\min}$ ) результатов трех измерений равен или меньше критического диапазона для  $n=3$ ,  $CR_{0,95}(3)$ , то в качестве окончательного результата должно фиксироваться среднее арифметическое значение результатов трех измерений.

Если диапазон результатов трех измерений больше критического диапазона для  $n=3$ , решение принимают в соответствии с нижеследующей альтернативой.

а) Случай, когда невозможно получить четвертый результат измерений

Лаборатория должна использовать в качестве окончательного результата медиану результатов трех измерений.

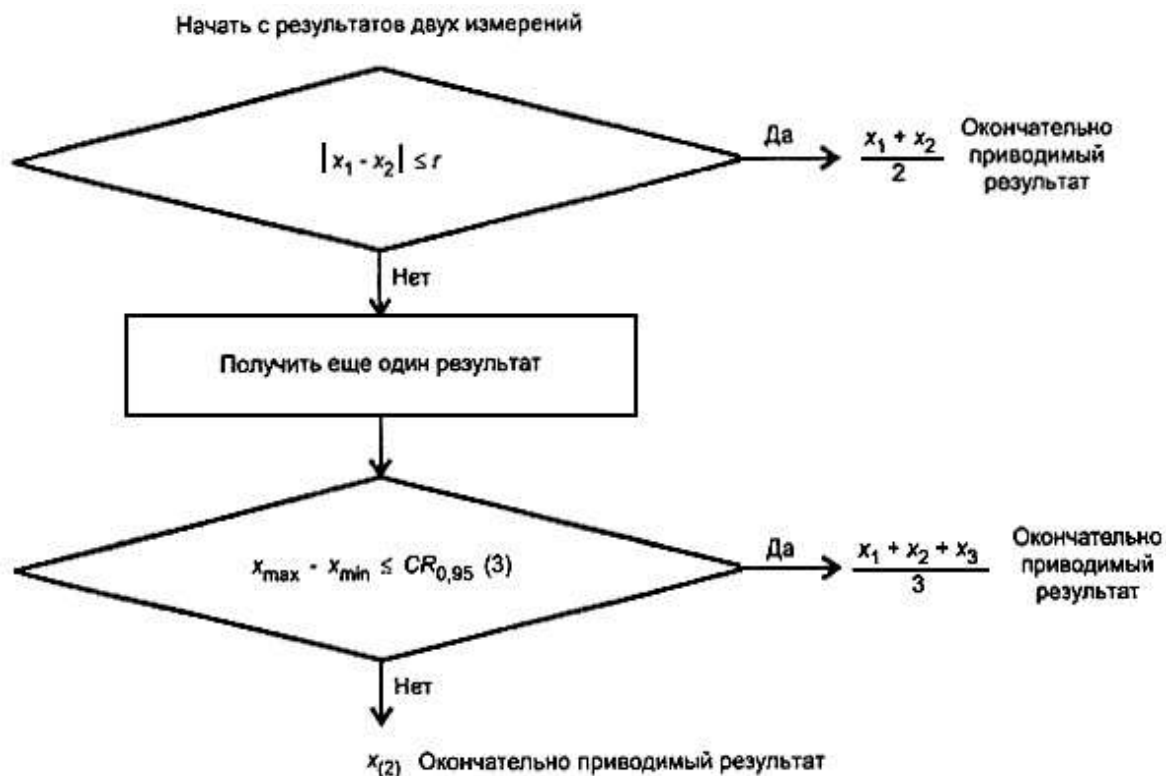
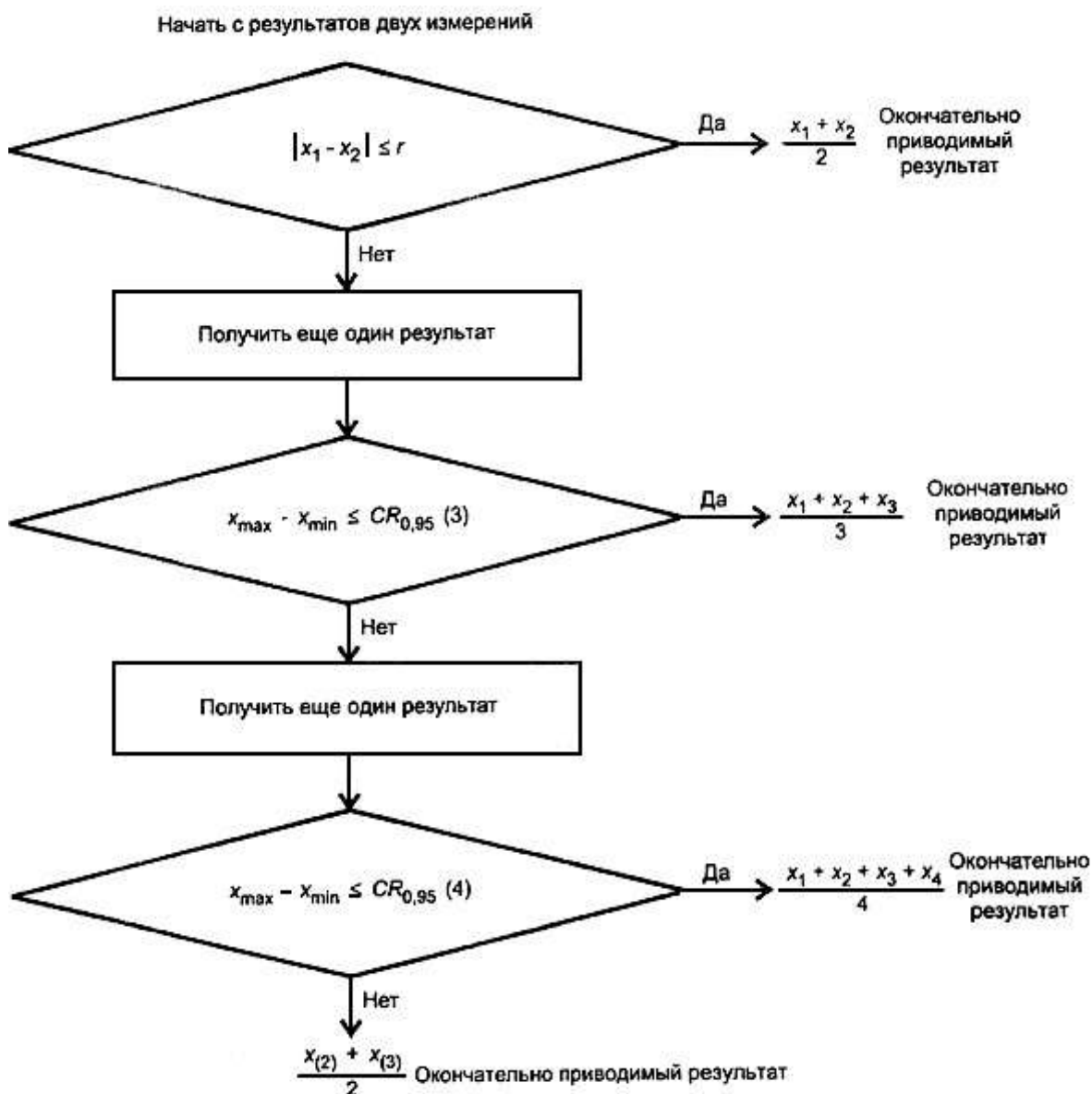


Рис. 16. Метод проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости для 2 случая (а)

Данная процедура резюмируется в блок-схеме, представленной на рис. 16, где  $x_{(2)}$  – второй наименьший результат.

б) Случай, когда возможно получить четвертый результат измерений

Лаборатория должна получить четвертый результат измерений. Если при этом диапазон ( $x_{\max} - x_{\min}$ ) результатов четырех измерений равен или меньше критического диапазона для  $n=4$ ,  $CR_{0,95}(4)$ , то в качестве окончательного результата должно фиксироваться среднее арифметическое значение результатов четырех измерений.



*Рис. 17. Метод проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости для 2 случая (b)*

Если диапазон результатов четырех измерений больше критического диапазона для  $n=4$ , то в качестве окончательного результата лаборатория должна использовать медиану результатов четырех измерений.

Данная процедура резюмируется в блок-схеме, представленной на рис. 17, где  $x_{(2)}$  – второй наименьший результат;  $x_{(3)}$  – третий наименьший результат.

Итак, обобщая вышесказанное, можно отметить, что при проведении текущих анализов на лабораторию возлагается право и ответственность не отбрасывать неприемлемые результаты, а провести процедуру получения дополнительных других результатов. И сравнивать при этом уже 3 или 4 параллельных результата. Даже если в этом случае результаты неприемлемы, допускается в качестве результата измерения выдавать медиану. При этом в протоколах результатов анализа необходимо сделать ссылку, что результатом является медиана, и из скольких параллельных результатов определений получена эта медиана. Хотя это правило предусмотрено, но в документе есть ссылка, что нежелательно выдавать медиану в качестве результата анализа.

Аккредитованная 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 проводится самим оператором. Его можно проводить даже с использованием обычных рабочих проб. При этом получают два параллельных результата определения  $x_1$  и  $x_2$ , проверяют условие:

$$|x_1 - x_2| \leq r.$$

Если условие выполняется, следовательно, повторяемость результатов удовлетворительна. Если условие не выполняется необходимо анализ повторить заново, отбросив ранее полученные результаты. При повторном невыполнении условия следует выявить и устранить причины получения неудовлетворительных результатов.

### **6.3. Представление результатов измерений**

В аккредитованных испытательных химических лабораториях при анализах обычных рабочих проб результат анализа в протоколах обязательно выдается с указанием характеристики погрешности (неопреде-

ленности). Существует два способа представления результатов анализа в протоколах. Лаборатория может выдавать результаты анализа в протоколах следующим образом:

1. В виде  $(x \pm \Delta)$ ,  $P=0,95$ , где  $\Delta$  – абсолютное значение приписанной характеристики погрешности, выраженной в тех же единицах, что и результат анализа ( $X$ ). Единицами измерения могут быть:  $мг/кг$ ;  $мг/дм^3$ ;  $\% масс$  и т. д.

2. В виде  $x = \dots мг/кг$ ,  $\delta = \dots \%$ ,  $P=0,95$ , где  $\delta$  – относительное значение приписанной характеристики погрешности.

В настоящее время после введения в действие ГОСТ Р ИСО 5725 допускается результат представлять как

$$(x \pm \Delta_{\Lambda}), P = 0,95,$$

при условии, что  $\Delta_{\Lambda} \leq \Delta$ , где  $\Delta_{\Lambda}$  – погрешность результатов измерений при реализации методики анализа в конкретной лаборатории.

#### 6.4. Типичные ошибки при записи результатов в протоколах

Часто у операторов, работающих в химических лабораториях, возникают вопросы по представлению результатов анализов или измерений. Рассмотрим некоторые из них.

1. Как округлять результат анализа?

Согласно рекомендациям МИ 1317 [45] сначала необходимо провести округление абсолютного значения характеристики погрешности; при этом сохраняют не более двух значащих цифр. Затем проводят округление результата. Результат анализа должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение характеристики погрешности.

Например,  $(0,28 \pm 0,07) мг/дм^3$  – верно;

$(0,28 \pm 0,072) мг/дм^3$  – неверно;

$(0,283 \pm 0,072) мг/дм^3$  – верно;

$(0,2802 \pm 0,0723) мг/дм^3$  – неверно.

2. Пусть получен результат анализа  $X = 128,15 мг/кг$ ; в методике указано относительное значение характеристики погрешности  $\delta = 10 \%$ .

Рассчитаем абсолютное значение  $\Delta = 12,815 мг/кг$ .

Значение характеристики погрешности округляем до двух значащих цифр  $\Delta = 13 мг/кг$ , поэтому результат равен

$(X \pm \Delta) = (128 \pm 13) мг/кг$ .



3. В ряде нормативных документов указана фраза до какого знака нужно округлять результат измерения. Если такого указания нет в нормативном документе, то округляем результат по предыдущим правилам, т. е. в характеристике погрешности не более двух значащих цифр, и число знаков после запятой должно быть одинаково и в результате анализа и в характеристике погрешности.

4. Не рекомендуется в протоколе ставить прочерк, слова «не обнаружено», «отсутствует». В этом случае в протоколе результат нужно представить как «менее нижней границы диапазона определяемых концентраций».

Например, в документе на методику указано, что можно определять элемент в диапазоне от 0,001 до 0,1 мг/кг. Поэтому в протоколе мы запишем, что результат измерения менее 0,001 мг/кг без указания характеристики погрешности.

В некоторых случаях записывают значение результата анализа менее предела обнаружения.

### 6.5. Лабораторные журналы

В научно-исследовательских лабораториях, как правило, ведутся рабочие журналы каждым сотрудником. Форма их может быть не утвержденной.

В аккредитованных испытательных лабораториях формы лабораторных журналов, как правило, утверждаются руководством согласно требованиям системы менеджмента качества. Для разных лабораторий это разные формы. Если оператор делает анализы по нескольким методикам, то предварительные расчеты по получению результатов анализа можно проводить в произвольной форме, а окончательные следует записывать в журналах с утвержденными формами, например, следующего вида:

Дата	Шифр пробы	Объект анализа	Определяемый показатель (компонент)	Методика анализа	Метод измерения	Результаты параллельных определений		Ед. изм.	Предел повторяемости, г	Окончательный результат анализа	Характеристика погрешности
						X1	X2				
9.05. 2009	X-49	Хлеб	As	ГОСТ	Фотоколор.	...	...	мг/кг	...	...	...

Обобщенный журнал по поступающим пробам может выглядеть следующим образом.

Дата	Заказчик	Объект анализа	Акт отбора проб	Показатель	Шифр пробы	Исполнитель	Результат анализа	Подпись исполнителя

В лаборатории должна соблюдаться прослеживаемость образцов, т. е. в любой момент можно легко найти данные по любому анализу, любому компоненту или объекту анализа, данные для любого заказчика. Согласно рекомендациям [45] в аккредитованной лаборатории предусмотрено ведение следующих журналов:

1. Журнал учета стандартных образцов.
2. Журнал учета реактивов.
3. Журнал учета средств измерения.
4. Журнал учета инструктажа по технике безопасности.
5. Журнал приготовления растворов.
6. Журнал приготовления титрованных растворов.
7. Рабочие журналы исполнителя.
8. Журнал регистрации проб.
9. Сводные журналы результатов анализа.
10. Журнал внутреннего контроля качества выполнения анализов.
11. Журнал внутреннего контроля системы качества.
12. Журнал учета претензий, предупреждающих и корректирующих действий.
13. Журнал учета мероприятий по повышению квалификации.
14. Журнал учета построения графиков и проверки градуировочных характеристик средств измерений.
15. Журнал учета качества дистиллированной воды.
16. Журнал учета приготовления аттестованных смесей.
17. Журнал контроля качества химических реактивов и т. д.

Для испытательных лабораторий, осуществляющих контроль качества нефти согласно [47] рекомендуется следующий перечень и формы рабочих журналов:

#### 1. Журнал учета и регистрации контрольных проб нефти

№ п/п	Дата и время		Место отбора	№ пробы	Кем поставлена на хранение		Дата снятия с хранения	Кем снята с хранения	
	отбора	Регистрация			Ф.И.О. должность	Ф.И.О. подпись		Должность	Ф.И.О. подпись

#### 2. Журнал регистрации результатов приемо-сдаточных испытаний

Дата	№ Проб нефти	Температура нефти в трубопроводе, °С	Плотность нефти при температуре 15//20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Плотность нефти при температуре t <sub>3</sub> °С, кг/м <sup>3</sup>	Массовая доля серы, %	Массовая доля воды, %	Концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup>	Вязкость кинетическая, мм <sup>2</sup> /с	Ф.И.О. Подпись исполнителя

### 3. Журнал регистрации результатов периодических испытаний и при поставке нефти на экспорт

Дата	№ пробы нефти	Массовая доля механических примесей, %	Давление насыщенных паров, кПа	Массовая доля H <sub>2</sub> S, ppm	Массовая доля органических хлоридов, ppm	Выход фракции, %, при t=200 °С	Массовая доля парафина, %	Подпись исполнителя

### 4. Журнал учета химических реактивов

№ п/п	Наименование реактива	Чистота по документу	Дата изготовления	№ партии	Срок годности	Приход (кол-во)	Расход (дата, кол.)

### 5. Журнал учета стандартных образцов

№ п/п	Наименование, тип	№ по Госреестру	Аттестованное значение	Дата выпуска	Срок годности экземпляра	Количество	Расход (дата, кол.)

### 6. Журнал регистрации приготовления растворов химических реактивов

№ п/п	Дата приготовления	Наименование раствора	Концентрация раствора	Сведения о качестве используемых химических реактивов	Пропись приготовления (проверка титра)	Срок годности	Ф.И.О. приготовившего

### 7. Журнал контроля качества дистиллированной воды

№ п/п	Дата анализа	Измеренные показатели		Заключение о результатах контроля	Исполнитель
		Водородный показатель, ед. рН	Удельная электропроводность, мС/м		

--	--	--	--	--	--

### 8. Журнал регистрации условий испытаний (внешних условий)

№ п/п	Дата	Физические факторы			Исполнитель
		Температура, t, °С	Влажность, %	Давление, кПа	

### 9. Журнал регистрации результатов проверок качества химических реактивов после истечения срока годности (по данным контроля стабильности результатов измерения)

№ п/п	Наименование реактива	Дата окончания срока годности	Дата проведения контроля качества	Результат контроля	Срок годности, продлен до ...	Исполнитель	Начальник лаборатории

### 10. Журнал регистрации претензий

№ п/п	Дата поступления, Исх. №	Наименование организации	Краткое содержание претензии	Принятые мероприятия	Результаты	Начальник лаборатории

### 11. Журнал регистрации несоответствующих работ

№ п/п	Дата установления	Краткие сведения	Корректирующие мероприятия	Исполнитель	Результаты	Начальник лаборатории

### 12. Журнал приема-сдачи смен

Дата	Ответственный за смену		Замечания за смену	Подпись ответственного за смену	
	сдал	принял		сдал	принял

### 13. Журнал регистрации Паспортов нефти (Протоколов испытаний)

№ п/п	№ паспорта	Дата оформления	Номер контрольной пробы нефти	Паспорт оформил		Паспорт принял	
				Должность, Ф.И.О.	Подпись	Должность, Ф.И.О., организация	Подпись

Следует иметь в виду, что если лаборатория сама проводит отбор проб, то результаты анализа распространяются на всю партию проб. Если отбор проводится заказчиком или другой организацией, то лаборатория отвечает только за результаты анализа представленной к анализу пробы.

В настоящее время идет этап автоматизации работ химических лабораторий, поэтому журналы лучше представлять в электронном виде, где все они должны быть взаимосвязаны. Такая взаимосвязь всех лабораторных журналов реализована, например, в ЛИС «Химик-Аналитик» (разработчик НИИ ВН при ТПУ, г. Томск). Данная лабораторная информационная система предназначена, в первую очередь, для ведения внутрилабораторного контроля по алгоритмам, подробно представленным в [48].

### **Контрольные вопросы**

1. В чем заключается отличие результат анализа от результата единичного определения?
2. Что такое приемлемость результатов параллельных определений. Какие схемы её проверки Вы знаете?

## 7. КАЧЕСТВО РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

### 7.1. Качество и обеспечение качества

В настоящее время большое внимание в лабораториях уделяется вопросам качества и обеспечения качества. Рассмотрим, как трактуется этот материал авторами [1] и нормативными документами.

То, что называется *обеспечением качества*, включает все действия, предпринимаемые для правильного планирования химического анализа. *Обеспечение качества* – все планируемые и систематически предпринимаемые действия, которые необходимы для гарантии того, что продукт, процесс или служба соответствуют заданным требованиям качества.

*Качество* – совокупность свойств и характеристик продукта, определяющая способность продукта 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* – технические и организационные средства, используемые для достижения требований 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.

*Политика качества* – совокупность официально установленных руководством направлений организационной работы, касающихся качества.

Для достижения требуемого качества аналитик должен быть вовлечен в исследовательский процесс на всем его протяжении, начиная от формулировки задачи потребителем и кончая представлением заключительного отчета. Это означает, что заказчик должен советоваться с аналитиком и по вопросу выбора образца для анализа, и по поводу определяемых параметров, и относительно уровня точности, необходимого для правильного ответа на поставленные вопросы. Это позволит аналитику выбрать для решения задачи метод, обоснованный как с научной, так и с экономической точек зрения.

На рис. 17 представлены основные этапы того, что характеризует «подход с точки зрения качества». Система обеспечения качества призвана гарантировать, что приняты все необходимые меры по контролю качества и, тем самым, что весь «цикл качества» находится под контролем. Если на заключительной стадии выясняется, что удовлетворительное решение не может быть получено из-за непредвиденных обстоятельств, то

весь цикл следует повторить. При этом в большинстве случаев удастся подойти ближе к правильному ответу за счет использования информации, полученной в результате первой попытки. На рис. 18 это изображено в виде второго, меньшего, круга «спирали качества».

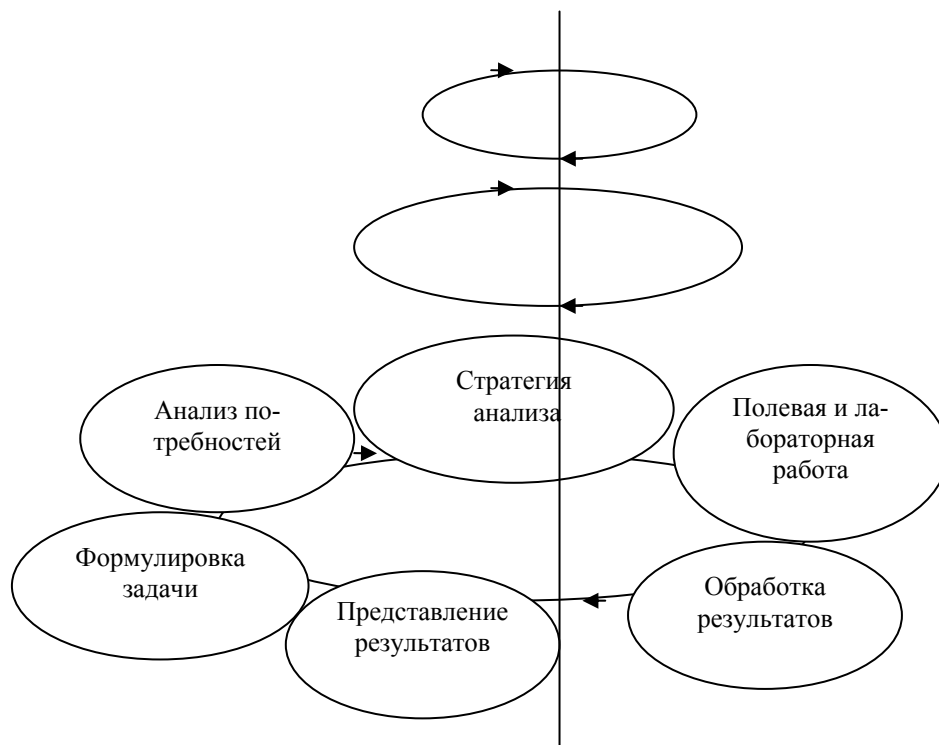


Рис. 18. Спираль «Обеспечение качества» – «контроль качества»

На рис. 19 приведены факторы, которые могут воздействовать на «спираль качества», поэтому их строго следует учитывать.

На рис. 20 приведены необходимые средства, чтобы организовать «спираль качества». Более подробно эти вопросы рассматриваются ниже.

## 7.2. Менеджмент лаборатории

Основные требования, касающиеся менеджмента лаборатории, установлены в ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 [6], на основе которого в лаборатории разрабатывается «Руководство по качеству». Согласно этого стандарта испытательная лаборатория должна разработать, внедрить и поддерживать систему менеджмента, а также непрерывно повышать ее эффективность. Требования к системе менеджмента должны учитывать особую специфику испытательных лабораторий. Все установленные процедуры должны быть документированы, внедрены и поддерживаться в рабочем состоянии, а в их основе должна лежать соответствующая сформулированная политика.

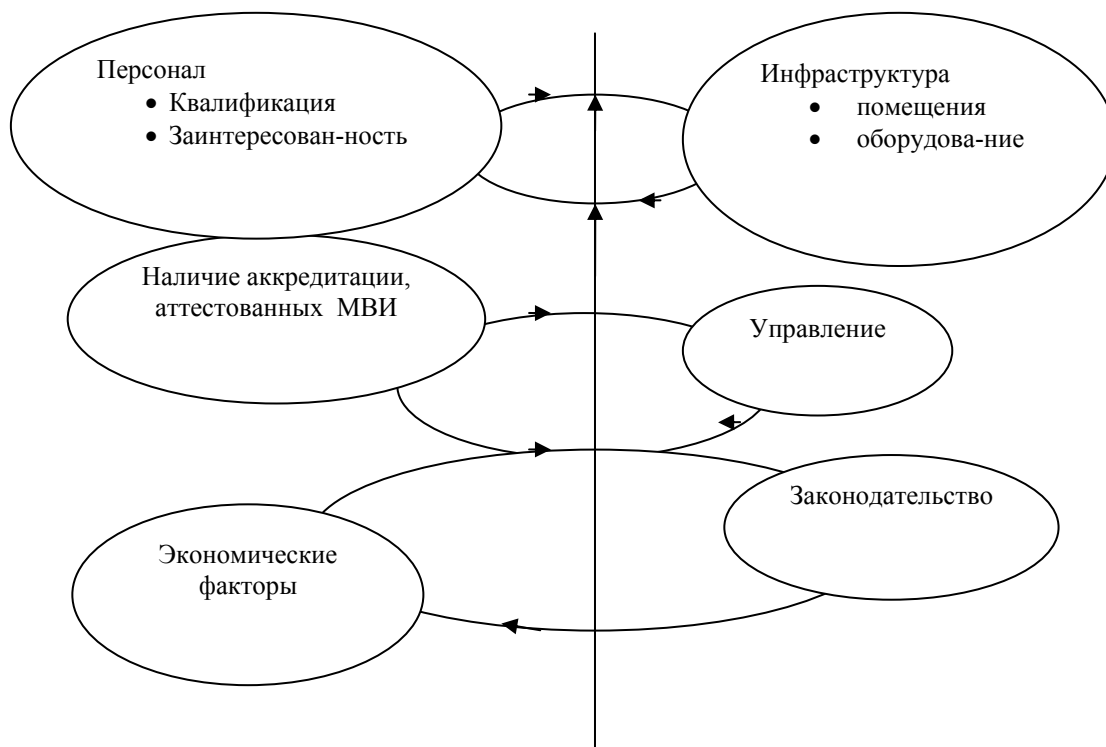


Рис. 19. Факторы, воздействующие на «спираль качества»



Рис. 20. Средства, необходимые для организации «спирали качества»



## **Система менеджмента**

Высшее руководство должно определить и документально подтвердить политику и задачи, включая политику в области качества, для своей деятельности. Оно должно представить доказательства своего обязательства в отношении качества и соответствия требованиям стандартов. Руководство должно обеспечить эффективный учет потребностей заинтересованных сторон, а также удостовериться, что политика является понятной, реализуется и поддерживается на всех уровнях. Руководству следует ставить измеримые и согласуемые с политикой лаборатории цели.

Испытательная лаборатория должна иметь систему менеджмента, соответствующую типу, области и объему выполняемой работы. Все применяемые требования ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 должны быть указаны и соблюдены в Руководстве по качеству. Испытательная лаборатория должна обеспечить доступ своего персонала к инструкциям и соответствующим документам, а также эффективное выполнение процедур системы менеджмента.

В лаборатории необходимо назначить одного из сотрудников, который, независимо от других обязанностей, должен нести ответственность и иметь полномочия, чтобы: обеспечить разработку процедур, необходимых для функционирования системы менеджмента, организовывать внутрилабораторный контроль и следить за функционированием системы менеджмента с целью ее улучшения.

## **Управление документацией**

Испытательная лаборатория должна установить процедуры управления всеми документами (внутренними и внешними), которые имеют отношение к его деятельности по аккредитации. Указанные процедуры должны определять порядок, позволяющий:

- утверждать документ на адекватность до его использования;
- пересматривать, при необходимости актуализировать и переутверждать внутренние документы;
- обеспечивать идентификацию изменений и текущего статуса документов;
- обеспечивать доступность соответствующих версий применяемых документов персоналу;
- обеспечивать сохранность документов в разборчивом и легко распознаваемом виде;
- предотвращать непреднамеренное использование устаревших документов и идентифицировать их соответствующим образом, если документы сохраняются для какой-либо цели;
- обеспечивать, где это необходимо, конфиденциальность документов.

## **Записи**

Испытательная лаборатория должна разработать процедуры для идентификации, сбора, индексации, доступа, ведения файлов, хранения, технического обеспечения и уничтожения своих регистрационных данных.

Испытательная лаборатория должна разработать процедуры по сохранению документов на период, соответствующий его обязательствам по контрактам и правовым нормам. Доступ к этим регистрационным данным должен быть совместимым с мерами обеспечения конфиденциальности.

## **Несоответствия и корректирующие действия**

Испытательная лаборатория должна установить процедуру идентификации и управления несоответствиями в своих собственных операциях. Испытательная лаборатория должна в необходимых случаях принимать меры по устранению причин несоответствий для предотвращения их повторения. Корректирующие действия должны соответствовать степени влияния встречающихся проблем. Процедура должна охватывать следующее:

- идентификацию несоответствий (например, при рассмотрении жалоб или претензий и результатов внутреннего аудита);
- установление причин несоответствий;
- устранение несоответствий;
- оценивание необходимости действий для обеспечения условий, исключающих повторение выявленных несоответствий;
- определение необходимых действий и их своевременное применение;
- регистрацию результатов предпринятых действий;
- анализ эффективности корректирующих действий.

## **Предупреждающие действия**

Испытательная лаборатория должна устанавливать процедуры идентификации возможностей улучшения и предпринимать предупреждающие действия для исключения причин потенциальных несоответствий. Предпринятые предупреждающие действия должны соответствовать степени влияния потенциальных проблем. Процедура предупреждающих действий должна определять требования к следующему:

- идентификации потенциальных несоответствий и их причин;
- установлению и применению необходимых предупреждающих действий;
- регистрации результатов предпринятых предупреждающих действий;
- анализу эффективности выполненных корректирующих действий.

### **Внутренний аудит**

Испытательная лаборатория должна разработать процедуры проведения внутренних аудитов с целью продемонстрировать, что эти аудиты соответствуют требованиям Руководства по качеству и система менеджмента применяется и поддерживается.

Как правило, внутренние аудиты следует проводить не реже одного раза в год. Программа аудита должна быть запланирована с учетом важности процессов и областей, подлежащих проверке, а также результатов предыдущих проверок.

Испытательная лаборатория должна обеспечить следующее:

- проведение внутренних аудитов квалифицированным персоналом;
- проведение внутренних аудитов персоналом, не связанным с деятельностью, подлежащей проверке;
- информирование персонала, отвечающего за состояние дел в проверяемой области, о результатах проведенного аудита;
- выполнение всех действий своевременно и на должном уровне;
- выявление любых возможностей для улучшения.

### **Анализ со стороны руководства**

Высшее руководство должно разработать процедуры анализа своей системы менеджмента через запланированные интервалы времени, чтобы обеспечить ее непрерывную адекватность и эффективность для удовлетворения предъявляемых требований, соответствие заявленной политике и решение поставленных задач. Обычно такие анализы следует проводить не реже одного раза в год.

### **Жалобы (претензии)**

Испытательная лаборатория должна разработать процедуру рассмотрения жалоб (претензий). Для этого необходимо:

- принять решение об обоснованности жалобы или претензии;
- принимать соответствующие меры и оценивать их эффективность;
- регистрировать все жалобы или претензии и предпринятые по ним действия;
- реагировать на жалобу или претензию.

## **7.3. Метрологическое обеспечение в системе менеджмента лаборатории**

В основу политики в области качества и эффективности использования результатов количественных химических анализов в лаборатории положена система метрологического обеспечения анализа, т. е. система установления и применения организационных, методических и техниче-

ских разработок, норм и правил, направленных на обеспечение единства и требуемой точности анализа.

Как говорилось выше, основной целью метрологического обеспечения измерений является обеспечение единства и требуемой точности результатов измерений, достоверности измерительной информации на основе обеспечения соответствия СИ и МВИ, требованиям нормативных документов Государственной системы обеспечения единства измерений (ГСИ) и НД на нормативы и методы измерений.

Техническая основа метрологического обеспечения включает в себя:

- систему эталонов единиц физико-химических величин (в том числе ГСО поверочных газовых смесей, генераторы газовых смесей, государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов, состава органических веществ и их смесей, состава природных вод, ГСО состава почв и донных отложений, ГСО свойств веществ и др.), а также эталонов единиц основных и других производных величин, обеспечивающую воспроизведение единиц и передачу их размеров СИ с требуемой точностью;

- СО по ГОСТ 8.315, аттестованные смеси состава веществ [5], чистые вещества и реактивы;

- СИ, информационно-измерительные системы, испытательное оборудование, средства отбора и подготовки проб и другие технические средства.

Экземпляры СИ, информационно-измерительных систем, химико-аналитических комплексов, используемые при выполнении измерений должны быть поверены.

МВИ (контроля, анализов), применяемые в лаборатории должны быть аттестованы или стандартизованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563.

Аттестованные МВИ должны быть зарегистрированы в Федеральном реестре МВИ, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора.

Результаты измерений должны быть выражены в единицах величин, допущенных к применению в Российской Федерации.

СО состава и свойств веществ и материалов, используемые при измерениях и для контроля характеристик погрешности выполнения измерений, должны быть утвержденных типов в соответствии с ГОСТ 8.315.

Испытательное оборудование, применяемое в аккредитованных лабораториях должно быть аттестовано в соответствии с ГОСТ Р 8.568 с учетом требований НД и МВИ, предусматривающих его применение для этих целей.

Технологическое, лабораторное, вспомогательное и т. п. оборудование, не относящееся к испытательному, следует подвергать периодической проверке его технического состояния в соответствии с инструкциями по эксплуатации этого оборудования или паспортами на них.

Другие дополнительные пути достижения необходимого качества результатов анализа на базе метрологического обеспечения сводятся (на примере конкретных лабораторий [49]) к следующему:

- практическое осуществление процедур контроля точности результатов анализа с использованием взаимоувязанных норм погрешности измерений и нормативов контроля для сопоставления фактической точности результатов анализов с требуемой;
- модернизация и совершенствование парка аналитических приборов и комплексов, т. е. приобретение нового современного оборудования;
- модернизация и совершенствование материальной базы лаборатории по обеспечению реактивами, стандартными образцами, вспомогательными материалами;
- соблюдение инструкций и правил техники безопасности и охраны труда;
- осуществление внутрилабораторного оперативного контроля результатов анализа по процедуре, регламентированной в соответствии с требованиями нормативных документов;
- создание и поддержание материально-технической базы и производственных условий для проведения анализов и измерений;
- компетентность и опытность сотрудников в области деятельности, закрепленной за лабораторией;
- систематическое повышение квалификации персонала лаборатории;
- своевременное проведение корректирующих и предупреждающих мероприятий в области контроля качества анализа;
- актуализация используемой документации;
- управление документацией и данными;
- соблюдение процедур работы с объектами анализа, исключающее возможность получения недостоверных результатов;
- регулярный контроль и надзор ответственного за организацию функционирования системы обеспечения качества лаборатории за выполнением требований нормативных документов, процедурами анализа и обработкой информации;
- участие в межлабораторных сличительных испытаниях.

Управление качеством работ, выполняемых лабораторией, строится на сочетании принципов контроля за деятельностью персонала и инди-

видуальной ответственности каждого сотрудника, побудительным мотивом которого является зависимость материального благополучия от качества работ.

Руководитель лаборатории формирует и совершенствует политику в области качества, обеспечивает распределение материальных, финансовых и иных ресурсов, необходимых для реализации целей по качеству, совершенствованию методов работы и отвечает за качество работ.

Обязанности, права и ответственность каждого сотрудника лаборатории, в том числе и относящиеся к обеспечению качества работ, определены их должностными инструкциями.

Руководство лаборатории несет ответственность за укомплектованность персоналом в соответствии со штатным расписанием, обеспечение необходимыми средствами измерений, оборудованием, стандартными образцами, химической посудой и другими материалами.

Ответственность за реализацию политики в области обеспечения качества несет ответственный за организацию функционирования системы обеспечения качества.

Политика в области качества доведена до сведения соответствующего персонала, понята и принята им. Каждый сотрудник лаборатории следует в своей деятельности установленной политике [49].

#### **7.4. Контроль и управление качеством результатов анализа**

В каждой аккредитованной лаборатории должна функционировать система обеспечения качества анализа и измерений, которая включает в себя:

- контроль правильности применения нормативных документов, устанавливающих процедуры отбора проб и методики выполнения измерений;
- контроль правильности хода измерений, включая соблюдение техники лабораторных работ, документа на методику, эксплуатации средств измерений, оборудования, выполнения расчетов;
- проведение процедур внутреннего контроля качества результатов анализа;
- ежегодный анализ действующей системы обеспечения качества и принятие корректирующих действий по поддержанию и улучшению качества результатов анализа.

Лаборатория должна периодически и в соответствии с предварительно установленными графиком и процедурой проводить внутренние проверки своей деятельности, чтобы подтвердить соответствие требованиям системы менеджмента. Программа внутренней проверки должна

охватывать все элементы системы менеджмента, включая деятельность по проведению испытаний. Менеджер по качеству несет ответственность за планирование и организацию проверок в соответствии с графиком и требованиями Руководства по качеству.

Внутренний контроль качества результатов анализа предусматривает реализацию оперативного контроля повторяемости, промежуточной прецизионности и точности, а также контроля стабильности результатов анализов. Он осуществляется по плану лаборатории, утвержденному руководителем. Необходимость применения той или иной формы контроля устанавливается конкретной методикой испытания.

В целом контроль и управление качеством результатов анализа и формы проведения контроля представлен двумя схемами (рис. 21 и 22), разработанными под руководством В.И. Паневой сотрудниками ФГУП «Уральский НИИ Метрологии».

Организация работ по контролю качества результатов анализа возлагается на ответственного за этот контроль. Им может быть менеджер по качеству, метролог лаборатории или ответственный химик-аналитик. Этот специалист должен знать все элементы системы качества, метрологическое обеспечение и обладать опытом организации внутрилабораторного контроля.

Процедура организации внутренних проверок предназначена для получения информации о соответствии лаборатории критериям аккредитации и выработки соответствующих корректирующих и предупреждающих действий.

Внутренние проверки проводятся в соответствии с программой, охватывающей все элементы системы качества лаборатории, включая деятельность по проведению испытаний.

Внутренние проверки в лаборатории проводятся в объеме и сроки, определенные программой внутренних проверок, утверждённой руководителем лаборатории.

Кроме проверок в соответствии с «Программой», могут осуществляться внеплановые (дополнительные) проверки, необходимость которых определяет руководитель лаборатории.

В ходе проведения внутренних проверок могут проверяться следующие вопросы:

- эффективность корректирующих и предупреждающих мероприятий;
- управление документацией и регистрацией данных;
- знания персоналом лаборатории нормативных документов, способность сотрудников объективно и достоверно проводить анализ измерения;

- соблюдение соответствия процедуры аналитических работ требованиям нормативных документов на методики выполнения измерений;
- внутрилабораторный контроль качества выполнения анализов, соблюдение графика, работа по выявлению и устранению причин неудовлетворительных оценок;
- соблюдение правил эксплуатации средств измерений и оборудования, техники лабораторных работ, правильности построения градуировочных графиков, калибровки средств измерений;
- другие вопросы деятельности лаборатории.

Необходимым этапом обеспечения качества результатов анализа является контроль наличия в лаборатории условий для проведения анализа, к которым относятся:

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

Область проверяемой деятельности, результаты проверок и вытекающие из них корректирующие действия регистрируются в журнале и доводятся до персонала, проверка деятельности которого осуществлялась, под роспись.

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

Одним из элементов внутренних проверок в аккредитованной лаборатории является организация внутрилабораторного контроля.

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



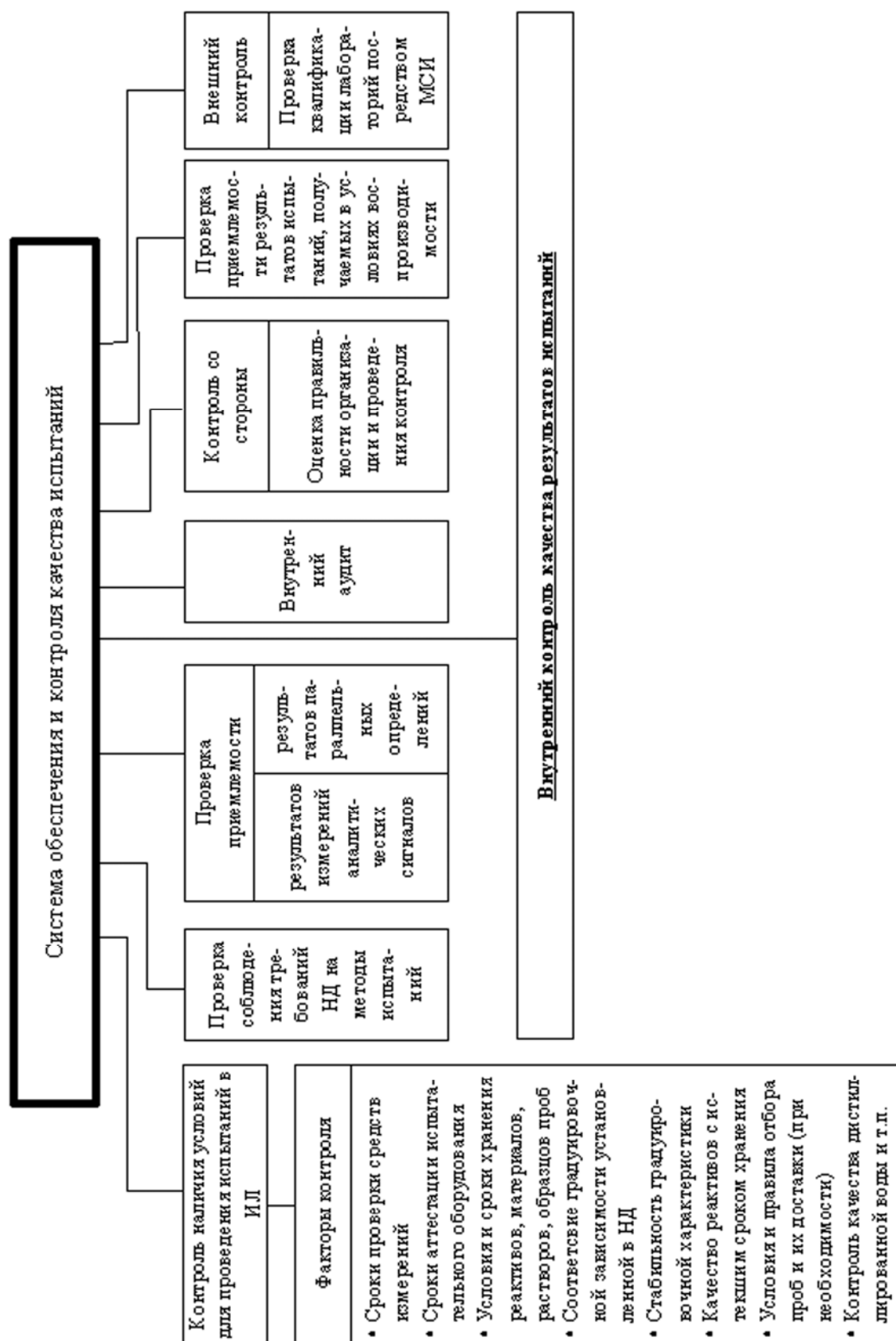


Рис. 21. Контроль и управление качеством результатов испытаний

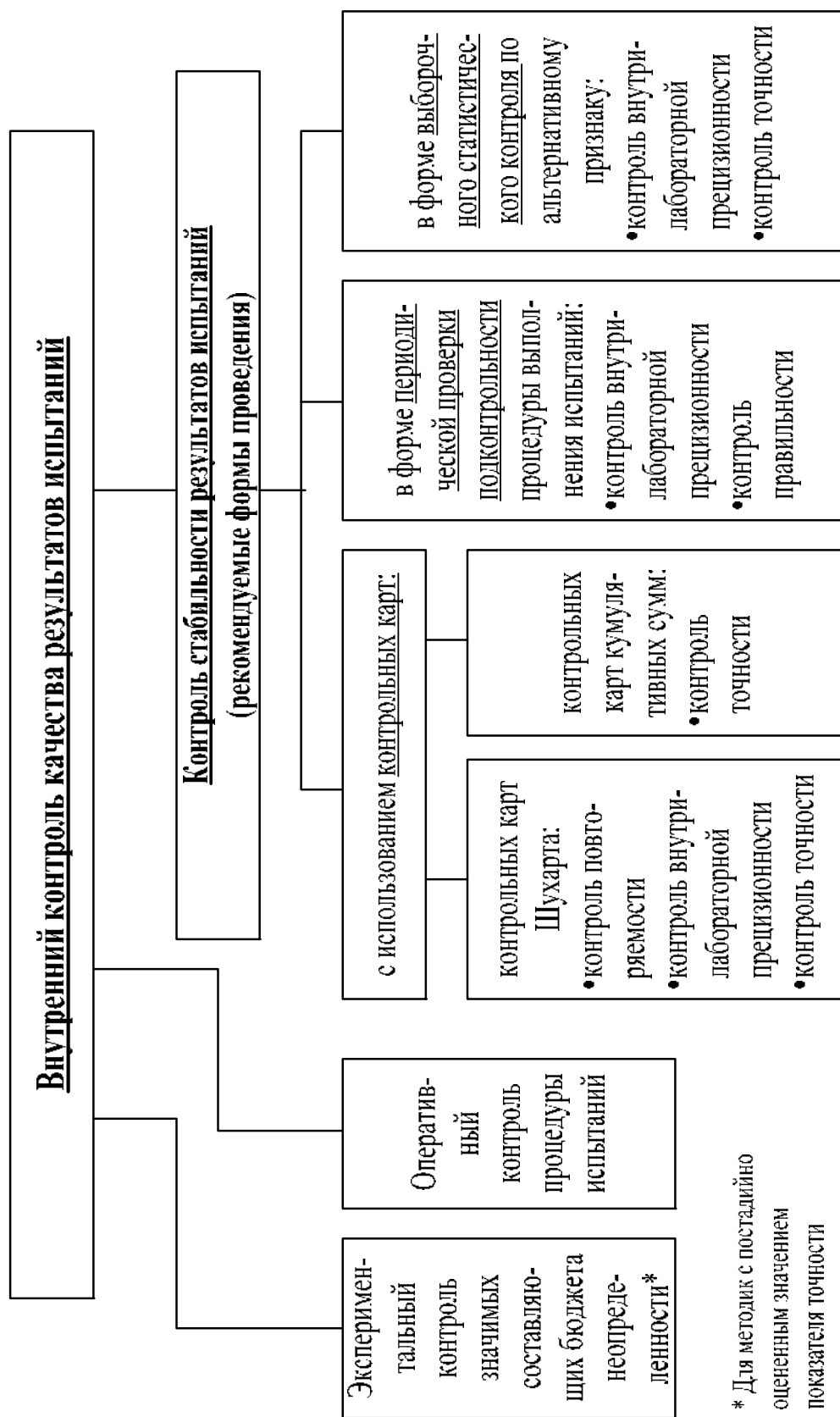


Рис. 22. Формы внутреннего контроля качества результатов анализа

Внутрилабораторный контроль регламентируется нормативной документацией на методики выполнения измерений и РМГ 76 «ГСИ. Контроль качества результатов количественного химического анализа» [43] с учетом ГОСТ Р 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» [36].

Его контроль организывает ответственный за организацию функционирования системы обеспечения качества согласно графику контроля качества результатов измерений.

## **7.5. Оперативный контроль качества результатов анализа**

### **7.5.1. Общие положения**

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

Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

- при внедрении методики;
- при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (смена партии реактивов, использование СИ после ремонта и т. д.);
- при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы;
- с каждой серией рабочих проб (при наличии достаточного парка СО и установившейся традиции организации контроля, например, при анализе черных металлов, сплавов).

Результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

Использование результатов контрольных измерений, выполняемых одновременно с каждой серией рабочих проб, позволяет осуществлять (при оперативном контроле процедуры анализа) оценку качества результатов анализа рабочих проб соответствующей серии.

Цель оперативного контроля – проверка готовности к выполнению анализов и подтверждение условий и возможностей для получения удовлетворительных, правильных и точных результатов анализа.

Поскольку контроль ведется оператором без шифрованных проб, то нет необходимости заводить специальные лабораторные журналы по оперативному контролю, эти данные фиксируются в рабочих журналах

оператора с пометкой о дате оперативного контроля и о цели его проверки (почему именно сегодня проводится контроль: после ремонта прибора, получение результата как медианы и др.).

Оперативный контроль процедуры анализа осуществляет непосредственно исполнитель на основе информации, получаемой при реализации отдельно взятой контрольной процедуры с использованием средств контроля.

Роль средств контроля выполняют:

- образцы для контроля (стандартные образцы проб анализируемых объектов или аттестованные смеси);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого элемента;
- рабочие пробы стабильного состава.

Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

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

#### **7.5.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости результатов контрольных измерений**

Получают два результата параллельных определений любого из вышеприведенных средств контроля.

Реализуют схему контроля повторяемости, получая два результата параллельных определений. Результат контрольной процедуры равен

$$r_K = |X_1 - X_2|. \quad (27)$$

Норматив контроля повторяемости равен пределу повторяемости  $r$  при  $n=2$ , значение которого приведено в документе на методику анализа.

Проверяют условие

$$r_K \leq r. \quad (28)$$

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

Если  $r_K > r$ , то делают повторную контрольную процедуру, получая заново два результата параллельных определений.

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

### **7.5.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности**

Образцами для выполнения данной процедуры являются любые из вышеприведенных средств контроля. Объем (масса) отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массе), необходимому для проведения измерений. Отобранный объем (массу) делят на две части и анализируют в соответствии с требованиями стандарта в условиях внутрилабораторной прецизионности (или различными операторами, или в разное время, или с использованием различных средств измерений и т. д.) при соблюдении условий и сроков хранения проб.

Получают соответственно  $\overline{X}_1$  и  $\overline{X}_2$ .

Рассчитывают результат контрольной процедуры

$$R_{\text{лк}} = |\overline{X}_1 - \overline{X}_2|. \quad (29)$$

Рассчитывают или устанавливают норматив контроля внутрилабораторной прецизионности

$$R_{\text{л}} = 0,84 \cdot R, \text{ где} \quad (30)$$

$R$  – значение предела воспроизводимости, приведенное в документе на МВИ, установленное для  $\overline{\overline{X}}$ ;

$\overline{\overline{X}}$  – среднее арифметическое значение результатов, полученных в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности.

Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности ( $\overline{X}_1, \overline{X}_2$ ), считают удовлетворительными при условии

$$R_{\text{лк}} \leq R_{\text{л}}. \quad (31)$$

При выполнении условия внутрилабораторной прецизионности общее среднее арифметическое  $\overline{\overline{X}}$  представляют в качестве результата контрольной процедуры.

При невыполнении условия внутрилабораторной прецизионности измерения повторяют.

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

### **7.5.4 Алгоритм оперативного контроля точности результатов измерений с использованием образцов для контроля**

Образцами для контроля являются ГСО или АС анализируемых объектов.

Образцами для контроля могут служить также рабочие пробы анализируемых объектов с отсутствием данного элемента или очень малой

концентрацией элемента, в которые введена точная концентрация искомого элемента (аттестованная характеристика –  $C$ ). Элемент концентрации  $C$  вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

Алгоритм проведения контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры  $K_k$ , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля –  $X$  и его аттестованным значением –  $C$ , с нормативом оперативного контроля точности –  $K$ .

Результат контрольной процедуры равен

$$K_k = |\bar{X} - C|. \quad (32)$$

Норматив контроля точности  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{\text{Л}} = 0,84 \cdot \Delta. \quad (33)$$

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$K_k \leq K. \quad (34)$$

При невыполнении этого условия эксперимент повторяют.

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

#### **7.5.5. Алгоритм контроля точности результатов измерений с использованием метода добавок**

Образцами для контроля служат рабочие пробы и рабочие пробы с введенной известной добавкой компонента. Добавка вводится до стадии пробоподготовки.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K_d$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = |\bar{X}' - \bar{X} - C|, \text{ где} \quad (35)$$

$\bar{X}'$  – результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости  $r$ ;

$\bar{X}$  – результат контрольного измерения массовой концентрации элемента в пробе без добавки – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости  $r$ ;

$C$  – величина добавки.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от массовой концентрации элемента в пробе без добавки.

Норматив оперативного контроля  $K_d$  рассчитывают по формуле

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{\bar{X}'})^2 + (\Delta_{\bar{X}})^2}, \text{ где} \quad (36)$$

$\Delta_{\bar{X}'}, \Delta_{\bar{X}}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации элемента в пробе без добавки и в пробе с добавкой соответственно.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_K \leq K_d. \quad (37)$$

При невыполнении этого условия эксперимент повторяют.

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

#### **7.5.6. Контроль качества получения результатов по отдельным контрольным процедурам**

Вышеизложенные алгоритмы оперативного контроля могут быть в полном объеме использованы при проведении планового контроля, организованного ответственным за качество.

Поскольку, это плановый вид контроля, то в лаборатории должен быть график контроля качества, который составляет ответственный за внутренний контроль. Контроль проводится на шифрованных пробах, которые выдаются оператору среди обычных рабочих проб. По результатам этих анализов ведется журнал контроля. Эти журналы являются базой для дальнейшего этапа контроля качества результатов, т. е. для контроля стабильности результатов анализа. Средства контроля, процедуры и алгоритмы контроля аналогичны оперативному контролю.

Контроль стабильности результатов измерений рассмотрен в следующих разделах.

### **Контрольные вопросы**

1. Перечислите и охарактеризуйте основные элементы системы менеджмента испытательной лаборатории?
2. Какие факторы и как влияют на качество результатов измерений?
3. Как может быть обеспечено качество получения результатов в лаборатории?
4. Какова суть различных алгоритмов оперативного контроля качества результатов анализа?



## 8. КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

### 8.1. Общие сведения

Контроль стабильности результатов анализа проводится для подтверждения компетентности лаборатории, чтобы гарантировать обеспечение качества результатов анализа, а также для того, чтобы оценить деятельность лаборатории в целом.

Стандарт РМГ 76 [43] предлагает использовать в химических лабораториях следующие формы контроля стабильности:

- контроль стабильности с использованием контрольных карт для контроля повторяемости, промежуточной прецизионности и точности;
- периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа;
- выборочный статистический контроль (по альтернативному признаку) для промежуточной прецизионности и для точности.

По результатам контроля стабильности результатов с использованием контрольных карт можно рассчитать показатели повторяемости, промежуточной прецизионности и точности, сопоставить их с указанными в документе на методику и затем использовать для назначения пределов предупреждения и пределы действия на новый временный период.

Средствами контроля для контроля стабильности результатов анализа являются:

- Образцы для контроля в виде ГСО объектов или аттестованных смесей.
- Рабочие пробы с известной добавкой компонента.
- Рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении.
- Рабочие пробы, разбавленные в определенном отношении с известной добавкой определяемого компонента.
- Рабочие пробы стабильного состава.

**Выборочный статистический контроль** по альтернативному признаку предназначен для оценки деятельности лаборатории за определенный промежуток времени. При этом используются результаты единичных контрольных процедур, зафиксированные в журналах контроля. Итогом этого контроля является вывод о качестве получения результатов анализа в целом за определенный промежуток времени.

**Проверку подконтрольности** процедуры выполнения анализа используют когда в лаборатории:

- нет стабильного образца для контроля;
- образец для контроля является дорогостоящим;

- лаборатория не часто проводит анализы по определяемому компоненту;
- если в лаборатории очень много анализируемых объектов и определяемых показателей, т. е. в тех случаях, когда нецелесообразно строить контрольные карты.

Этот контроль является средством проверки качества результатов анализа на основе небольшого числа контрольных измерений (6–8 измерений).

**Целью построения контрольных карт** при контроле стабильности результатов анализа является обнаружение неестественных изменений в данных из повторяющихся процессов и возможность дать критерии для обнаружения отсутствия статистической управляемости. Процесс находится в статистически управляемом состоянии, если изменчивость вызвана только случайными причинами. При определении этого приемлемого уровня изменчивости любое отклонение от него считают результатом действия особых причин, которые следует выявить, исключить или ослабить. Использование контрольных карт и их тщательный анализ ведут к лучшему пониманию и совершенствованию процессов.

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

## 8.2. Контрольные карты Шухарта для технологических процессов

Для контроля стабильности результатов количественного химического анализа в настоящее время рекомендуется использовать карты Шухарта [36, 43]. Следует отметить, что эти карты давно применялись в технологических процессах [50]. Рассмотрим некоторые положения ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта» [50].

Карта Шухарта требует данных, получаемых выборочно из процесса через примерно равные интервалы. Интервалы могут быть заданы либо по времени (например, ежечасно), либо по количеству продукции (каждая партия). Обычно каждая подгруппа состоит из однотипных единиц продукции или услуг с одними и теми же контролируемыми показателями, и все подгруппы имеют равные объемы. Для каждой подгруппы определяют одну или несколько характеристик, таких как среднее арифметическое подгруппы ( $\bar{X}$ ) и размах подгруппы, т. е. разность наибольшего и наименьшего значений в подгруппе ( $R$ ) или выборочное стандартное отклонение.

Карта Шухарта – это график значений определенных характеристик подгрупп ( $\bar{X}$ ,  $R$ ) в зависимости от их номеров. Карта имеет центральную линию (CL), соответствующую эталонному значению характеристики. При оценке того, находится ли процесс в статистически управляемом состоянии, эталонным значением обычно служит среднее арифметическое рассматриваемых данных. При управлении процессом эталонным служит долговременное значение характеристики, установленное в технических условиях, или ее номинальное значение, основанное на предыдущей информации о процессе, или намеченное целевое значение характеристики продукции или услуги. Карта Шухарта имеет две статистически определяемые контрольные границы относительно центральной линии, которые называются верхней контрольной границей (UCL) и нижней контрольной границей (LCL) (рис. 27).

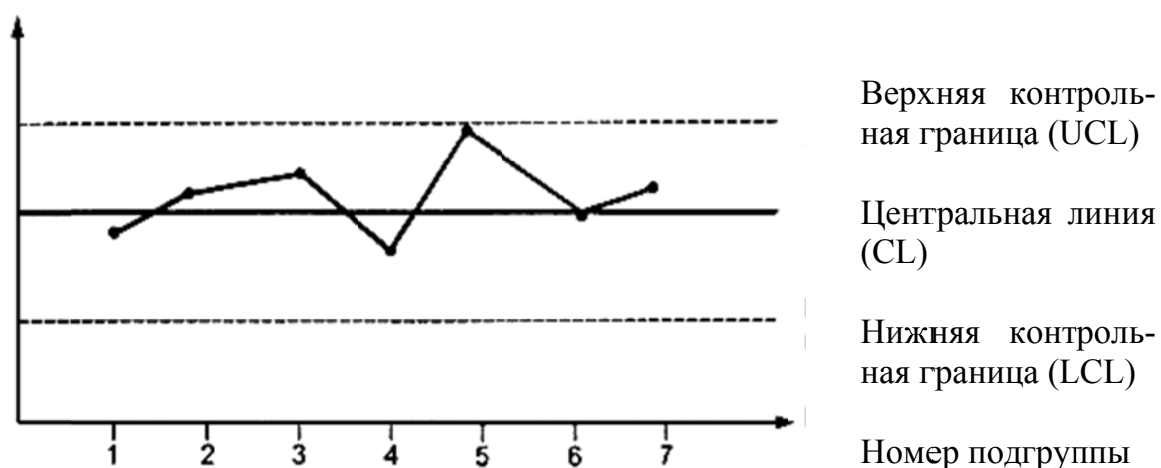


Рис. 23. Вид контрольной карты

Контрольные границы на карте Шухарта находятся на расстоянии  $3\sigma$  от центральной линии, где  $3\sigma$  – генеральное стандартное отклонение используемой статистики. Изменчивость внутри подгрупп является мерой случайных вариаций. Для получения оценки вычисляют выборочное стандартное отклонение или умножают выборочный размах на соответствующий коэффициент. Эта мера не включает межгрупповых вариаций, а оценивает только изменчивость внутри подгрупп.

### 8.2.1. Типы контрольных карт

#### Основные ситуации

Контрольные карты Шухарта бывают **двух основных типов**: для количественных и альтернативных данных. Для каждой контрольной карты встречаются две ситуации:

- 1) стандартные значения не заданы;

2) стандартные значения заданы.

Стандартные значения – значения, установленные в соответствии с некоторыми конкретными требованиями или целями.

- Контрольные карты, для которых не заданы стандартные значения

Цель таких карт – обнаружение отклонений значений характеристик (например,  $\bar{X}$ ,  $R$  или какой-либо другой статистики), которые вызваны иными причинами, чем те, которые могут быть объяснены только случайностью. Эти контрольные карты основаны целиком на данных самих выборок и используют для обнаружения вариаций, которые обусловлены неслучайными причинами.

- Контрольные карты при наличии заданных стандартных значений

Целью таких карт является определение того, отличаются ли наблюдаемые значения  $\bar{X}$ ,  $R$  и т. п. для нескольких подгрупп (каждая объемом  $n$  наблюдений) от соответствующих стандартных значений  $X_0$  (или  $\mu$ ) и т. п. больше, чем можно ожидать при действии только случайных причин. Особенностью карт с заданными стандартными значениями является дополнительное требование, относящееся к положению центра и вариации процесса. Установленные значения могут быть основаны на опыте, полученном при использовании контрольных карт без априорной информации, или на заданных стандартных значениях, а также на экономических показателях, установленных после рассмотрения потребности в услуге и стоимости производства, или указаны в технических требованиях на продукцию.

### ***Типы контрольных карт для количественных и качественных признаков***

Различают следующие типы контрольных карт:

I) Контрольные карты для количественных данных:

- карты среднего ( $\bar{X}$ ) и размахов ( $R$ ) или выборочных стандартных отклонений ( $s$ );
- карта индивидуальных значений ( $X$ ) и скользящих размахов ( $R$ );
- карта медиан ( $Me$ ) и размахов ( $R$ );

II) Контрольные карты для альтернативных данных:

- карта долей несоответствующих единиц продукции ( $p$ ) или карта числа несоответствующих единиц ( $np$ );
- карта числа несоответствий ( $c$ ) или карта числа несоответствий, приходящихся на единицу продукции ( $u$ ).

I) Контрольные карты для количественных данных

Количественные данные представляют собой наблюдения, полученные с помощью измерения и записи значений некоторой характеристики для каждой единицы, рассматриваемой в подгруппе, например длина в метрах, сопротивление в Омах, шум в децибелах и т. д. Карты

для количественных данных, и особенно простейшие из них ( $\bar{X}$ - и  $R$ -карты), – это классические контрольные карты, применяемые для управления процессами.

- Карты средних ( $\bar{X}$ ) и размахов ( $R$ ) или выборочных стандартных отклонений ( $s$ )

Карты для количественных данных отражают состояние процесса через разброс (изменчивость от единицы к единице) и через расположение центра (среднее процесса). Поэтому контрольные карты для количественных данных почти всегда применяют и анализируют парами – одна карта для расположения и одна – для разброса. Наиболее часто используют пару  $\bar{X}$ - и  $R$ -карту или другая пара  $\bar{X}$  и  $S$ .

- Контрольные карты индивидуальных значений ( $X$ )

Эти карты применяют, когда измерения дорогостоящие (например при разрушающем контроле) или выход продукции все время относительно однороден; когда нельзя получить более одного значения, например, показание прибора или значение характеристики партии исходных материалов, поэтому приходится управлять процессом на основе индивидуальных значений.

## II) Контрольные карты для альтернативных данных

Альтернативные данные представляют собой наблюдения, фиксирующие наличие или отсутствие некоторых характеристик (или признаков) у каждой единицы рассматриваемой подгруппы. На основе этих данных производится подсчет числа единиц, обладающих или не обладающих данным признаком, или число таких событий в единице продукции, группе или области. Альтернативные данные в общем случае могут быть получены быстро и дешево, для сбора их не требуется специального обучения.

При использовании контрольных карт для альтернативных данных достаточно одной карты, так как предполагаемое распределение имеет только один независимый параметр – средний уровень.

Рассматривают две задачи, решаемые при контроле стабильности результатов измерений внутри лаборатории:

- для результатов рутинных измерений, применяемых для производственного контроля;
- для результатов измерений, используемых при назначении цены сырья и изготовленных изделий (продукции, товаров).

Если прецизионность или правильность изменяются со временем постепенно, карты кумулятивных сумм более эффективны по сравнению с контрольными картами Шухарта, тогда как при внезапных изме-

нениях применение карт кумулятивных сумм вместо карт Шухарта не дает никаких преимуществ.

### 8.2.2. Интерпретация хода процесса

Для интерпретации хода процесса по картам Шухарта согласно [50] существует набор из восьми критериев, который схематически показан на рис. 24.

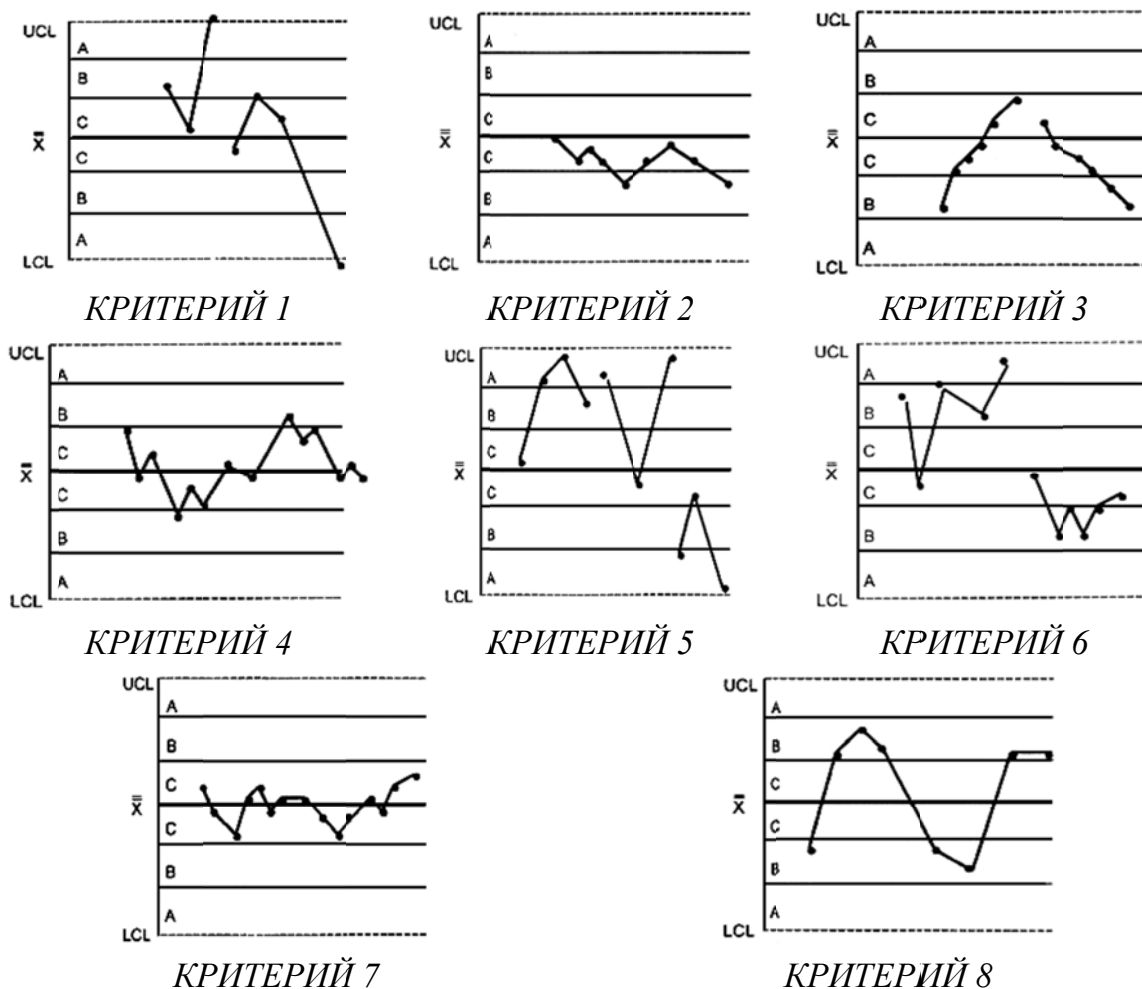


Рис. 24. Критерии для интерпретации хода процесса:

КРИТЕРИЙ 1 – Одна точка вне зоны А;

КРИТЕРИЙ 2 – Девять точек подряд в зоне С или по одну сторону от центральной линии; КРИТЕРИЙ 3 – Шесть возрастающих или убывающих точек подряд;

КРИТЕРИЙ 4 – Четырнадцать попеременно возрастающих и убывающих точек;

КРИТЕРИЙ 5 – Две из трех последовательных точек в зоне А или вне ее;

КРИТЕРИЙ 6 – Четыре из пяти последовательных точек в зоне В или вне ее;

КРИТЕРИЙ 7 – Пятнадцать последовательных точек в зоне С выше и ниже центральной линии;

КРИТЕРИЙ 8 – Восемь последовательных точек по обеим сторонам центральной линии и ни одной в зоне С.

Этот набор критериев можно принять за основу, но пользователи должны обращать внимание на любую необычную ситуацию расположения точек, которая может указывать на проявление особых (неслучайных) причин. Поэтому эти критерии следует рассматривать только как примеры ситуаций, когда может быть установлено проявление неслучайных причин. Появление любого из случаев, описанных в этих критериях – указание на присутствие особых причин, которые должны быть проанализированы и скорректированы.

### **8.3. Контрольные карты в аналитических лабораториях**

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

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

Процедуры контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт и оценки на основе получаемой информации показателей качества результатов анализа приведены в разделе 8.4.

Оцененные в процессе контроля стабильности показатели качества результатов анализа, принимаемые за основу при расчете нормативов внутреннего контроля на последующий период контроля, оформляют протоколом.

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

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

Для организации контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт определяют:

- необходимое число контрольных процедур для достоверной оценки каждого из контролируемых показателей качества результатов анализа;

- временной диапазон для получения необходимого числа контрольных процедур, устанавливаемый с учетом: длительности процедуры выполнения анализа, стоимости анализа, взаимосвязи числа контрольных процедур с числом рабочих проб, анализируемых за определенный период времени.

При установлении временного диапазона могут быть использованы рекомендации [43] по выбору числа контрольных процедур, реализуемых в течение месяца, в зависимости от объема анализируемых проб в соответствии с табл. 11.

Таблица 11

*Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц*

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

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

- выбирают алгоритмы проведения контрольных процедур (контроль погрешности – с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, контрольной методики анализа; контроль внутрилабораторной прецизионности и контроль повторяемости – с использованием ОК или рабочих проб);
- рассчитывают значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в зависимости от выбранного алгоритма проведения контрольных процедур);
- наносят на контрольную карту (в виде горизонтальных линий) значения средней линии, пределов предупреждения и действия;
- в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольных процедур получают результаты контрольных измерений и формируют контрольные процедуры;
- рассчитывают результаты контрольных процедур и в точке, соответствующей номеру контрольной процедуры, наносят их значения на контрольную карту.



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

Контрольные карты Шухарта в единицах измеряемых содержаний строят:

- для поддиапазонов с постоянными значениями показателей качества результатов анализа в единицах измеряемых содержаний;
- при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от измеряемых содержаний – в случае использования в качестве средства контроля одного и того же ОК или одной и той же контрольной пробы.

Контрольные карты Шухарта в приведенных величинах строят для всего диапазона анализа рабочих проб при наличии зависимости показателей качества результатов анализа от измеряемых содержаний и использовании различных средств контроля.

Контрольные карты Шухарта в относительных величинах строят для всего диапазона анализа рабочих проб, если в этом диапазоне показатели качества результатов анализа установлены в виде постоянных значений в относительных единицах\*.

На основе результатов контрольных процедур, полученных при построении контрольных карт в единицах измеряемых содержаний и в относительных величинах, могут быть установлены значения показателей качества результатов анализа. При этом число контрольных процедур должно быть достаточным для достоверной оценки соответствующих показателей (как правило менее 25).

#### ***Построение контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний***

Контрольные карты допустимо строить:

- в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа (если показатели качества результатов анализа установлены по данным лаборатории в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб);
- в привязке к началу и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатели качества результатов анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб). В этом случае, при использовании в качестве средств контроля рабочих проб, определяют поддиапазоны, для которых устанавливают постоянные значения (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

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

- для каждого из поддиапазонов с постоянным значением показателей качества методики анализа (если показатели качества методики анализа установлены в виде постоянных значений в единицах измеряемых содержаний для всех поддиапазонов диапазона анализа рабочих проб);
- в привязке к началу, середине и концу диапазона анализа рабочих проб (если показатели качества методики анализа установлены в виде линейной зависимости от содержания определяемого компонента или в виде постоянного значения в относительных единицах для всего диапазона анализа рабочих проб). В этом случае, при использовании в качестве средств контроля рабочих проб, определяют поддиапазоны, для которых устанавливают постоянные значения (в единицах измеряемых содержаний) показателей качества результатов анализа.

При построении контрольной карты значения средней линии, пределов предупреждения и действия, результаты контрольных процедур рассчитывают: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности – в соответствии с табл. 12 (графа 2); при контроле погрешности – в соответствии с табл. 13 (графа 2).

#### ***Построение контрольной карты Шухарта в приведенных величинах***

Контрольную карту строят для всего диапазона анализа рабочих проб.

При построении контрольной карты используют приведенные величины – значения средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур, нормированные: при контроле погрешности – в единицах предела предупреждения; при контроле внутрилабораторной прецизионности – в единицах СКО внутрилабораторной прецизионности; при контроле повторяемости – в единицах СКО повторяемости.

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

При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внут-

рилабораторной прецизионности – в соответствии с табл. 9 (графа 3); при контроле погрешности – в соответствии с табл. 10 (графа 3).

#### ***Построение контрольной карты Шухарта в относительных величинах***

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

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

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

При построении контрольной карты расчет значений средней линии, пределов предупреждения, пределов действия, результатов контрольных процедур осуществляют: при контроле повторяемости и внутрилабораторной прецизионности – в соответствии с табл. 12 (графа 4); при контроле погрешности – в соответствии с табл. 13 (графа 4).

### **8.4. Примеры построения контрольных карт**

Применительно к количественному химическому анализу построение карт Шухарта проиллюстрировано в 6 части ГОСТ Р ИСО 5725 [36]. Здесь следует обратить внимание на следующие моменты:

1. Карты повторяемости и промежуточной прецизионности построены с использованием трех линий, где средняя линия не равна нулю, а нижние (отрицательные) пределы предупреждения и пределы действия отсутствуют; результат контрольной процедуры рассчитывается по модулю.

2. Пределы повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рассчитываются, исходя из значений среднеквадратических отклонений повторяемости и промежуточной прецизионности.

3. Карта по точности построена с пятью линиями, поскольку результат контрольной процедуры рассчитывается со своим знаком. При этом средняя линия равна нулю, а положительные и отрицательные (верхняя и нижняя) границы предупреждения равны нормативу контроля точности.

4. По результатам построения контрольных карт рассчитываются новые значения среднеквадратических отклонений повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. Они могут быть далее взяты за основу для назначения новых границ на новый временной период.

Таблица 12

Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля:  
 пределов действия и предупреджения, средней линии – при построении контрольных карт Шухарта  
 для контроля повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

Наименование рассматриваемых параметров	1	2	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	3	4	5
<b>Контроль повторяемости (для <math>n</math> контрольных определений)**</b>						
Результат контрольной процедуры		$r_k = X_{\max} - X_{\min}$	$r_{k,o} = \frac{r_k}{\sigma_r}$	$r'_{k,o} = 0,01\sigma_{r,отн} r_{k,o} = 0,01\sigma_{r,отн} \frac{r_k}{\sigma_r} = \frac{0,01\sigma_{r,отн} r_k}{0,01\sigma_{r,отн} \bar{X}} = \frac{r_k}{\bar{X}}$		$X_{\max}$ ( $X_{\min}$ ) – максимальный (минимальный) результат из $n$ контрольных определений; $\sigma_r$ – значение СКО повторяемости в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как среднее арифметическое значение результатов контрольных определений $\bar{X}$ ; $\sigma_{r,отн}$ – значение СКО повторяемости в относительных единицах, % (в этом случае $\sigma_r = 0,01\sigma_{r,отн} \bar{X}$ )
Средняя линия		$r_{cp} = a_n \sigma_r$	$r_{cp,o} = \frac{r_{cp}}{\sigma_r} = a_n$	$r'_{cp,o} = r_{cp,o} \cdot 0,01\sigma_{r,отн} = a_n \cdot 0,01\sigma_{r,отн}$		

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых величин*	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	Формула для расчета параметров в относительных величинах*	Примечание
1	2	3	4	5
Предел предупреждения	$r_{\text{пр}} = A_{1,n} \sigma_r$	$r_{\text{пр},o} = \frac{r_{\text{пр}}}{\sigma_r} = A_{1,n}$	$r'_{\text{пр},o} = A_{1,n} \cdot 0,01 \sigma_{r, \text{отн}}$	
Предел действия	$r_{\text{д}} = A_{2,n} \sigma_r$	$r_{\text{д},o} = \frac{r_{\text{д}}}{\sigma_r} = A_{2,n}$	$r'_{\text{д},o} = A_{2,n} \cdot 0,01 \sigma_{r, \text{отн}}$	
<b>Контроль внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных измерений)**</b>				
Результат контрольной процедуры	$R_K =  \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $	$R_{K,o} = \frac{R_K}{\sigma R_T}$	$R'_{K,o} = R_{K,o} \cdot 0,01 \sigma R_{T, \text{отн}} =$ $= \frac{R_K}{\sigma R_T} \cdot 0,01 \sigma R_{T, \text{отн}} =$ $= \frac{R_K \cdot 0,01 \sigma R_{T, \text{отн}}}{0,01 \sigma R_{T, \text{отн}}} = \frac{R_K}{X}$	$\bar{X}_1 (X_2)$ – результат первичного (повторного) контрольного измерения; $\sigma R_T$ – значение СКО внутрилабораторной прецизионности в единицах измеряемых со- держаний, соответствующее содержанию компонента в пробе, найденному как сред- нее арифметическое значение результатов контрольных измерений $= \left( \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2} \right);$ $\sigma R_{T, \text{отн}}$ – значение СКО внутрилаборатор- ной прецизионности в относительных еди- ницах, % (в этом случае $\sigma R_T = 0,01 \sigma R_{T, \text{отн}} \bar{X}$ )

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измеряемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	Формула для расчета параметров в относительных величинах*	Примечание
1	2	3	4	5
Средняя линия	$R_{\text{ср}} = \alpha_2 \sigma R_{\text{п}}$ $\alpha_2 = 1,128$	$R_{\text{ср},o} = \frac{R_{\text{ср}}}{\sigma R_{\text{п}}} = \alpha_2 = 1,128$	$R'_{\text{ср},o} = \alpha_2 \cdot 0,01 \sigma R_{\text{п},\text{отн}}$	
Предел предупреждения	$R_{\text{пр}} = A_{1,2} \sigma R_{\text{п}}$ $A_{1,2} = 2,834$	$R_{\text{пр},o} = \frac{R_{\text{пр}}}{\sigma R_{\text{п}}} = A_{1,2} = 2,834$	$R'_{\text{пр},o} = A_{1,2} \cdot 0,01 \sigma R_{\text{п},\text{отн}}$	
Предел действия	$R_{\text{д}} = A_{2,2} \sigma R_{\text{п}}$ $A_{2,2} = 3,686$	$R_{\text{д},o} = \frac{R_{\text{д}}}{\sigma R_{\text{п}}} = A_{2,2} = 3,686$	$R'_{\text{д},o} = A_{2,2} \cdot 0,01 \sigma R_{\text{п},\text{отн}}$	
* При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в приведенных и относительных величинах используют значения результатов контрольных процедур $r_{\text{к}}$ , $R_{\text{к}}$ , средней линии $r_{\text{ср}}$ , $R_{\text{ср}}$ , пределов предупреждения $r_{\text{пр}}$ , $R_{\text{пр}}$ и пределов действия $r_{\text{д}}$ , $R_{\text{д}}$ , определяемые по формулам графы 2.				
** Значения коэффициентов $\alpha_n$ , $A_{1,n}$ , $A_{2,n}$				
$n$	$\alpha_n$	$A_{1,n}$	$A_{2,n}$	
2	1,128	2,834	3,686	
3	1,693	3,469	4,358	
4	2,059	3,819	4,698	
5	2,326	4,054	4,918	

Таблица 13

Расчет результатов контрольных процедур, нормативов контроля: пределов действия и предупреждения, средней линии – при построении контрольных карт Шухарта для контроля погрешности

Наименование рассматриваемых параметров	1	2	3	4	5
		Формулы для расчета параметров в единицах измераемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	Формула для расчета параметров в относительных величинах*	Примечание
Результат контрольной процедуры	$K_k = \bar{X} - C$	$K_{k,o} = \frac{K_k}{K_{пр}}$	$K'_{k,o} = K_{k,o} \cdot 0,01\delta_{п} = 0,01\delta_{п} \cdot \frac{K_k}{K_{пр}} = \frac{K_k \cdot 0,01\delta_{п}}{0,01\delta_{п} \cdot C} = \frac{K_k}{C}$		$\bar{X}$ – результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК; $C$ – аттестованное значение ОК; $\pm \Delta_{п} = \pm 2\sigma(\Delta_{п})$ – значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее аттестованному значению ОК; $\pm \delta_{п}$ – значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае $\Delta_{п} = 0,01\delta_{п}C$ )

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измераемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	Формула для расчета параметров в относительных величинах*	Примечание
1	2	3	4	5
Средняя линия	$K_{\text{ср}} = 0$	$K_{\text{ср},o} = \frac{K_{\text{ср}}}{K_{\text{пр}}} = 0$	$K'_{\text{ср},o} = 0$	
Пределы предугреждения	$K_{\text{пр},в} = K_{\text{пр}} = 2\sigma(\Delta_{\text{п}}) = \Delta_{\text{п}}$ $K_{\text{пр},н} = -K_{\text{пр}}$	$K_{\text{пр},в,o} = K_{\text{пр},o} = \frac{K_{\text{пр}}}{K_{\text{пр}}} = 1$ $K_{\text{пр},н,o} = -K_{\text{пр},o} = -1$	$K'_{\text{пр},в,o} = K'_{\text{пр},o} = 0,01\delta_{\text{п}}$ $K'_{\text{пр},н,o} = -K'_{\text{пр},o} = -0,01\delta_{\text{п}}$	
Пределы действия	$K_{\text{д},в} = K_{\text{д}} = 3\sigma(\Delta_{\text{п}}) = 1,5\Delta_{\text{п}} = 1,5K_{\text{пр}}$ $K_{\text{д},н} = -K_{\text{д}}$	$K_{\text{д},в,o} = K_{\text{д},o} = \frac{K_{\text{д}}}{K_{\text{пр}}} = 1,5$ $K_{\text{д},н,o} = -K_{\text{д},o} = -1,5$	$K'_{\text{д},в,o} = K'_{\text{д},o} = 1,5K'_{\text{пр},o} = 0,015\delta_{\text{п}}$ $K'_{\text{д},н,o} = -K'_{\text{д},o} = -0,015\delta_{\text{п}}$	



Продолжение табл. 13

Наименование рассчитываемых параметров	1	2	Формулы для расчета параметров в единицах измераемых содержаний	3	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	4	Формула для расчета параметров в относительных величинах*	Примечание
1		2	3	4	5			
<b>Контроль погрешности с применением метода добавок</b>								
Результат контрольной процедуры		$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_{\text{п}}$	$K_k = \frac{K_k}{K_{\text{пр}}}$	$K'_{k,0} = \frac{K_k}{\sqrt{(\bar{X}')^2 + (\bar{X})^2}}$				<p><math>\bar{X}</math> – результат контрольного измерения рабочей пробы;</p> <p><math>\bar{X}'</math> – результат контрольного измерения пробы с добавкой;</p> <p><math>C_{\text{п}}</math> – значение добавки;</p> <p><math>\pm \Delta_{\text{п}, \bar{X}} (\pm \Delta_{\text{п}, \bar{X}})</math> – значение характеристики погрешности результатов анализа в единицах измеряемых содержаний, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе);</p> <p><math>\pm \delta_{\text{п}}</math> – значение характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах, % (в этом случае <math>\Delta_{\text{п}, \bar{X}} = 0,01 \delta_{\text{п}} \bar{X}</math>, <math>\Delta_{\text{п}, \bar{X}'} = 0,01 \delta_{\text{п}} \bar{X}'</math>)</p>

Наименование рассчитываемых параметров	Формулы для расчета параметров в единицах измераемых содержаний	Формулы для расчета параметров в приведенных величинах*	Формула для расчета параметров в относительных величинах*	Примечание
1	2	3	4	5
Средняя линия	$K_{\text{ср}} = 0$	$K_{\text{ср},o} = \frac{K_{\text{ср}}}{K_{\text{пр}}} = 0$	$K'_{\text{ср},o} = 0$	
Пределы предупреждения	$K_{\text{пр},в} = K_{\text{пр}} = \sqrt{\Delta_{\text{п},\bar{x}}^2 + \Delta_{\text{п},\bar{y}}^2}$ $K_{\text{пр},н} = -K_{\text{пр}}$	$K_{\text{пр},в,o} = K_{\text{пр},o} = \frac{K_{\text{пр}}}{K_{\text{пр}}} = 1$ $K_{\text{пр},н,o} = -K_{\text{пр},o} = -1$	$K'_{\text{пр},в,o} = K'_{\text{пр},o} = 0,01\delta_{\text{п}}$ $K'_{\text{пр},н,o} = -K'_{\text{пр},o} = -0,01\delta_{\text{п}}$	
Пределы действия	$K_{\text{д},в} = K_{\text{д}} = 1,5K_{\text{пр}}$ $K_{\text{д},н} = -K_{\text{д}}$	$K_{\text{д},в,o} = K_{\text{д},o} = 1,5$ $K_{\text{д},н,o} = -K_{\text{д},o} = -1,5$	$K'_{\text{д},в,o} = K'_{\text{д},o} = 1,5K'_{\text{пр},o} = 0,015\delta_{\text{п}}$ $K'_{\text{д},н,o} = -K'_{\text{д},o} = -0,015\delta_{\text{п}}$	

\* При расчете результатов контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия в относительных и приведенных величинах используют значения результатов контрольных процедур  $K_{\text{к}}$ , средней линии  $K_{\text{ср}}$ , пределов предупреждения  $K_{\text{пр}}$  и пределов действия  $K_{\text{д}}$ , определяемые по формулам графы 2.

5. Построение карт ведется параллельно с занесением результатов измерений в таблицы. Необходимо в них внести данные не только по результатам контрольных процедур, но и провести расчет всех границ (линий).

Контрольные карты можно строить 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 и др.

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

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

Для каждой серии результатов анализа контрольных процедур заполняется информационная таблица.

**Информационные таблицы для карт Шухарта содержат:**

- сведения о методике измерений;
- выбранный алгоритм;
- поддиапазон концентраций;
- объект анализа;
- определяемый компонент;
- единицы измерения концентрации;
- период заполнения контрольной карты;
- аттестованные значения ОК (используемый ГСО или АС);
- значения пределов предупреждения и действия и средней линии, по выбранному алгоритму контроля;
- таблицу с экспериментальными данными, например в виде табл. 14 или 15.

Таблица 14

*Пример таблицы данных для построения контрольной карты  
по РМГ 76*

Объект анализа
Определяемый показатель
Методика анализа
Единицы измерения и образец для контроля

Период заполнения контрольной карты					
Предел предупреждения					
Предел действия					
Средняя линия					
Номер контрольной процедуры	Результат контрольного измерения	Аттестованное значение образца для контроля	Результат контрольной процедуры	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий

Таблица 15

Пример таблицы данных для построения контрольной карты  
по ГОСТ Р ИСО 5725

1 Характеристика качества:				
2 Единицы измерения:				
3 Метод анализа:				
4 Период:				
5 Лаборатория:				
Дата проведения анализа (номер подгруппы)	Данные наблюдений		Расхождение	Примечание
	$x_1$	$x_2$	$w$	

При построении карт Шухарта следует обращать внимание на появление опасных ситуаций или тревожных признаков.

При контроле повторяемости или контроле внутрилабораторной прецизионности:

- 1) Одна точка вышла за предел действия.
- 2) Две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения.
- 3) Шесть возрастающих точек подряд.
- 4) Четыре из пяти последовательных точек находятся выше половинной границы зоны предупреждения.
- 5) Девять точек подряд находятся выше средней линии.

При контроле погрешности:

- 1) Одна точка вышла за предел действия.
- 2) Две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения.
- 3) Шесть возрастающих или убывающих точек подряд.
- 4) Четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения.
- 5) Девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии.
- 6) Восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии, и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

Появление любой из этих ситуаций может служить основой для возможности нарушения стабильности результатов анализа. При регистрации любой из этих ситуаций следует провести оперативный контроль качества результатов измерений.

#### *Пример 1.*

Рассмотрим пример построения контрольной карты Шухарта для контроля стабильности результатов лаборатории завода ферроникелевых сплавов по контролю повторяемости, взятый из ГОСТ Р ИСО 5725-6 [36].

В производственной лаборатории ферроникелевого плавильного завода каждый день выполняется химический анализ с целью определения химического состава ферроникелевых сплавов совместно с контролем стабильности определения содержания никеля, используя собственный стандартный образец, приготовленный лабораторией (далее – стандартный образец лаборатории).

Для контроля стабильности результатов определения содержания никеля в пробе анализу ежедневно подвергают две порции стандартного образца лаборатории в условиях повторяемости, то есть одним и тем же оператором, использующим одно и то же оборудование, в одно и то же время.

Химический состав стандартного образца лаборатории отражает содержание различных компонентов в % по массе:

Ni... 47,21 %	Co... 1,223 %	Si... 3,50 %
Mn... 0,015 %	P... 0,003 %	S... 0,001 %
Cr... 0,03 %	Cu... 0,038 %	

Результаты рутинного анализа содержания **никеля** в стандартном образце лаборатории, полученные в условиях повторяемости, представлены в таблице как  $x_1, x_2$ , выраженные в процентах по массе.

Поскольку в данном примере заранее задано стандартное отклонение повторяемости ( $\sigma_r$ ), полученное на основании результатов измерений в предыдущем квартале, способ расчета параметров контрольной карты пределов приведен в конце табл. 13. Вид контрольной карты приведен на рис. 25.

Таблица 16

*Данные для построения карты повторяемости*

1 Характеристика качества: содержание никеля в стандартном образце лаборатории.				
2 Единицы измерения: % (по массе).				
3 Метод анализа: по ИСО 6352:1985				
4 Период: с 1 по 30 сентября 2009 г.				
5 Лаборатория: производственная лаборатория «А» ферроникелевого плавильного завода.				
Дата проведения анализа (номер подгруппы)	Данные наблюдений		Расхождение	Примечание
	$x_1$	$x_2$	$w$	
1	47,379	47,333	0,046	Сверх предела предупреждения
2	47,261	47,148	0,113	
3	47,270	47,195	0,075	
4	47,370	47,287	0,083	
5	47,288	47,284	0,004	
6	47,254	47,247	0,007	
7	47,239	47,160	0,079	
8	47,239	47,193	0,046	
9	47,378	47,354	0,024	
10	47,331	47,267	0,064	
11	47,255	47,278	0,023	
12	47,313	47,255	0,058	
13	47,274	47,167	0,107	Сверх предела предупреждения
14	47,313	47,205	0,108	Сверх предела предупреждения
15	47,296	47,231	0,065	
16	47,264	47,247	0,017	
17	47,238	47,253	0,015	

18	47,181	47,255	0,074	Сверх предела действия
19	47,327	47,240	0,087	
20	47,358	47,308	0,050	
21	47,295	47,133	0,162	
22	47,310	47,244	0,066	
23	47,366	47,293	0,073	
24	47,209	47,185	0,024	
25	47,279	47,268	0,011	
26	47,178	47,200	0,030	
27	47,211	47,193	0,018	
28	47,195	47,216	0,021	
29	47,274	47,252	0,022	
30	47,300	47,212	0,088	
Всего			1,660	
Среднее значение			0,0553	$\bar{w}/d_2 = 0,0490$

Пояснения

$$\sigma_r = 0,0375.$$

а) Средняя линия  $d_2\sigma_r = 1,128 \times 0,0375 = 0,0423$ .

б) Пределы действия:

$$UCL \cong D_2\sigma_r = 3,686 \times 0,0375 = 0,1382;$$

$LCL$  – отсутствует.

в) Пределы предупреждения:

$$UCL \cong D_2(2)\sigma_r = 2,834 \times 0,0375 = 0,1062;$$

$LCL$  – отсутствует.

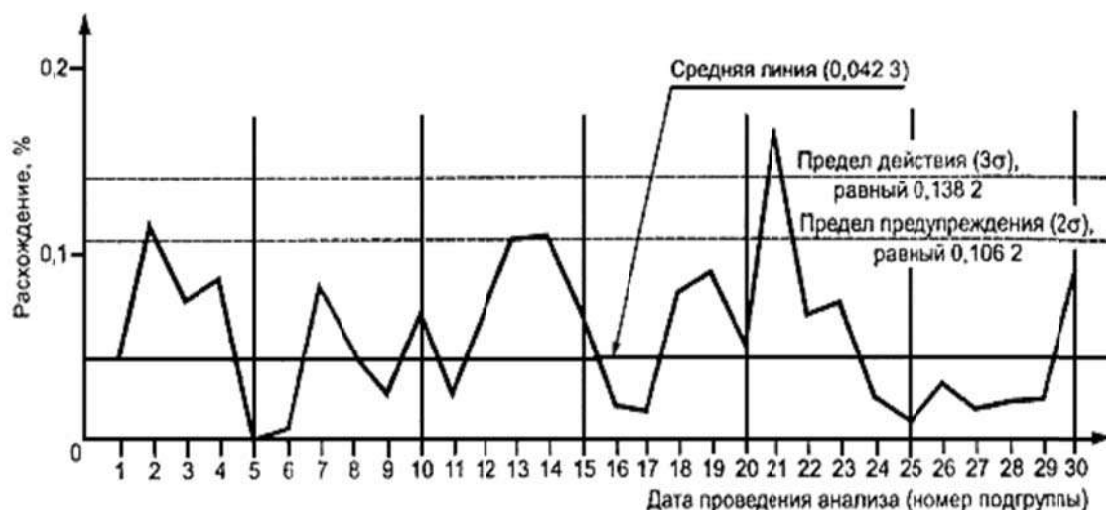
Применяя метод контрольных карт Шухарта к результатам измерений, представленным в табл. 16, проверена стабильность этих результатов измерений, а затем оценено стандартное отклонение повторяемости.

Оценку стандартного отклонения повторяемости ( $s_r$ ) получают из следующих уравнений:

$$w = |x_1 - x_2|;$$

$$s_r = \left( \sum_{i=1}^{30} w_i / 30 \right) / d_2 = \bar{w} / d_2 = 0,0553 / 1,128 = 0,0490.$$

Полученная величина показателя повторяемости несколько больше, чем принятая для расчета пределов на карте Шухарта. Ее лучше не использовать для контроля стабильности в следующий период, а оставить прежние границы.



*Рис. 25. Контрольная карта расхождений результатов содержания никеля (%) в стандартном образце лаборатории, полученных в условиях повторяемости*

### **Пример 2.**

Исходные данные и построенные контрольные карты по этому примеру позаимствованы из РМГ 76 [43]. Здесь представлен материал по контролю промежуточной прецизионности и по контролю точности с построением двух карт при анализе проб воды по ГОСТ Р 51309-99 «Вода питьевая. Определение элементов атомно-абсорбционным методом».

Для контроля внутрилабораторной прецизионности и для контроля точности был приготовлен образец для контроля с аттестованным значением концентрации  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ . Этот образец был приготовлен из ГСО железа на бидистиллированной воде. Образец устойчив, однороден, стабилен. В лаборатории содержание железа в пробах питьевой воды определяет один человек на одном приборе. При контроле внутрилабораторной прецизионности варьировались такие параметры как время (анализ проводился в разные дни), внешние условия (температура, давление), партия реактивов и т. д.

В одном и том же эксперименте проводились два вида контроля (внутрилабораторная прецизионность и точность). Поэтому строим две контрольные карты. Обе эти карты могут сопровождаться одной таблицей.

Контрольная проба дается на анализ в шифрованном виде среди обычных рабочих проб.

Заполнение таблицы и построение карт ведется параллельно, т. е. при каждом контрольном анализе заполняем строчку в таблице и ставим точку на каждой карте. При этом следим за появлением ситуаций показывающих возможность нарушения стабильности результатов анализа.



В шапке таблицы указываются пределы предупреждения, пределы действия, рассчитанные исходя из характеристики погрешности результатов анализа при использовании данной методики в конкретной лаборатории.

В ГОСТ 51309-99 указано, что относительная погрешность метода равна 20 %. В лаборатории приняли, что  $\delta_{\Lambda} = 0,84 \cdot 20 = 17 \%$ .

Поскольку систематическая погрешность отсутствует  $\Delta_c = 0$ , то  $\sigma_{RA} = \frac{17}{1,96}$ ;  $R_{\Lambda} = 2,77 \cdot \sigma_{RA} = 25 \%$ .

От характеристик погрешности результатов, выраженных в относительных единицах, необходимо перейти к абсолютным значениям показателей точности, рассчитанных для концентрации используемого образца для контроля:

$$\Delta_{\Lambda} = \frac{\delta_{\Lambda}}{100} \cdot C = \frac{17}{100} \cdot 0,1 = 0,017 \text{ мг/дм}^3,$$

$$R_{\Lambda} = \frac{25}{100} \cdot 0,1 = 0,025 \text{ мг/дм}^3.$$

Карту контроля промежуточной прецизионности будем строить по трем линиям, а карту контроля точности – по пяти линиям. Результаты приведены в табл. 17 и на рис. 26.

Таблица 17

*Данные для построения контрольных карт Шухарта для контроля погрешности и для контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа с использованием стандартного образца (расчет величин в единицах измеряемых содержаний) и результаты интерпретации данных контрольных карт*

Объект	Вода питьевая	
Определяемый компонент	Железо	
Методика анализа	ГОСТ 51309-99, атомно-абсорбционный метод	
Единицы измерения	мг/дм <sup>3</sup>	
Период заполнения контрольной карты	20.01.2003 – 20.03.2003	
Аттестованное значение образца для контроля	C=0,10	
Контрольная карта:	для контроля погрешности (контрольная карта А)	для контроля внутрилабораторной прецизионности (контрольная карта Б)
Пределы предупреждения	$K_{np, \sigma(n)} = \pm 0,017$	$R_{np} = 0,025$
Пределы действия	$K_{\sigma, \sigma(n)} = \pm 0,025$	$R_{\sigma} = 0,032$
Средняя линия	$K_{cp} = 0$	$R_{cp} = 0,010$

Номер кон- троль- ного изме- рения, $l$	Результат кон- трольно- го изме- рения, $\bar{X}_l$	Результат контрольной про- цедуры		Выводы о несоответ- ствии результата кон- трольной процедуры пределам действия или предупреждения		Результаты ин- терпретации данных кон- трольных карт, требующие кор- ректирующих действий с це- лью обеспече- ния стабильно- сти процедуры ана- лиза рабочих проб
		для контроля погрешно- сти, $K_{\kappa,l} = \bar{X}_l - C_l$	для контроля внутри лабора- торной преци- зионности, $R_{\kappa,l} =  \bar{X}_l - \bar{X}_{l+1} $	при кон- троле по- грешности	при кон- троле внутрилабо- раторной прецизи- онности	
1.	0,099	-0,001	-			
2.	0,106	0,006	0,007			
3.	0,103	0,003	0,003			
4.	0,100	0	0,003			
5.	0,094	-0,006	0,006			
6.	0,092	-0,008	0,002			
7.	0,087	-0,013	0,005			
8.	0,078	-0,022	0,009	Сверх пре- дела пре- дупрежде- ния		6 убывающих точек подряд (на контрольной карте А)
9.	0,085	-0,015	0,007			
10.	0,090	-0,010	0,005			4 из 5 точек – за половинной границей преде- ла предупре- ждения (на кон- трольной карте А)
11.	0,095	-0,005	0,005			
12.	0,101	0,001	0,006			
13.	0,096	-0,004	0,005			
14.	0,099	-0,001	0,003			
15.	0,135	0,035	0,036	Сверх пре- дела дей- ствия	Сверх пре- дела дей- ствия	1 точка – за пре- делом действия (на контрольных картах А и Б)
16.	0,103	0,003	0,032		Сверх пре- дела пре- дупрежде- ния	
17.	0,104	0,004	0,001			
18.	0,097	-0,003	0,007			
19.	0,097	-0,003	0			
20.	0,102	0,002	0,005			

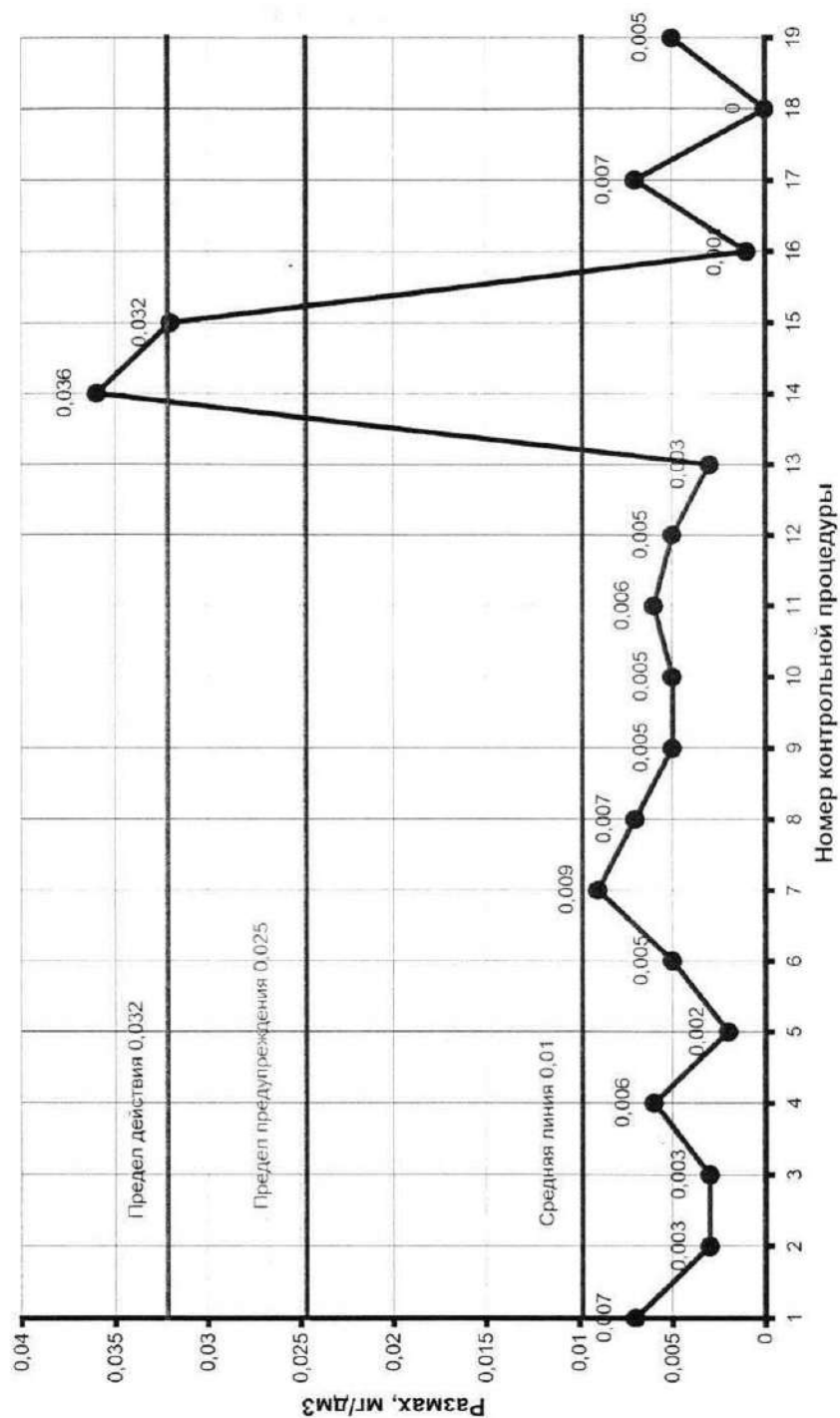


Рис. 26. Контрольная карта Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности (контрольная карта Б)

На основании данных, представленных на рис. 30 и 31, можно визуально наблюдать и сделать выводы о стабильности результатов контрольных процедур.

Используя данные контрольных процедур, приведенного в этом примере, можно рассчитать новые значения показателя промежуточной преци-

зионности  $\sigma'_{R\lambda}$  и показателя точности  $\Delta'_{\lambda}$ . Для этого необходимо воспользоваться формулами, приведенными в табл. 18, рекомендованными [43].

Таблица 18

*Расчет показателей качества результатов анализа  
(на основе результатов контрольных процедур)*

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности	Оценка показателя правильности результатов анализа – $\Delta'_{cl}$
$\sigma'_{R\lambda} = \frac{\sum_{l=1}^L R_{kl}}{L \cdot a_2}$ <p>или</p> $\sigma'_{R\lambda} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L R_{kl}^2}{2L}},$ <p>где <math>R_{kl}</math> – результат контрольной процедуры, L – число контрольных процедур, <math>a_2=1,128</math></p>	<p>1. Рассчитывают математическое ожидание систематической погрешности <math>\theta'_l</math> и ее среднеквадратическое отклонение <math>S'_{cl}</math>:</p> $\theta'_l = \sum_{l=1}^L K_{kl} / L,$ $S'_{cl} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (K_{kl} - \theta'_l)^2}{L(L-1)}} = \sigma'_{cl}$ <p>где <math>K_{kl}</math> – результат контрольной процедуры.</p> <p>2. Рассчитывают значение <math>t</math>:</p> $t = \frac{ \theta'_l }{S'_{cl}} = \frac{ \theta'_l }{\sigma'_{cl}}.$ <p>3. Находят оценку показателя правильности результатов анализа <math>\Delta'_{cl}</math>:</p> $\Delta'_{cl} = 2S'_{cl}, \text{ если } t \leq t_{табл}(f),$ $\Delta'_{cl,\theta}(\Delta'_{cl,n}) = \theta'_l \pm 2S'_{cl},$ <p>если</p> $t > t_{табл}(f), \quad f = L-1$
<p><b>Оценка показателя точности результатов анализа – <math>\Delta'_{\lambda}</math></b></p> $\Delta'_{\lambda} = 2\sqrt{(\sigma'_{R\lambda})^2 + (S'_{cl})^2} = 2\sigma(\Delta'_{\lambda}), \text{ если } t \leq t_{табл}(f),$ $\Delta'_{\lambda,\theta}(\Delta'_{\lambda,n}) = \theta'_l \pm 2\sigma(\Delta'_{\lambda}), \text{ если } t > t_{табл}(f).$ <p>Если <math>\frac{S'_{cl}}{\sigma'_{R\lambda}} \leq \frac{1}{3}</math>, то <math>\sigma(\Delta'_{\lambda})</math> принимают равной <math>\sigma'_{R\lambda}</math>.</p> <p>Полученную оценку показателя точности результатов анализа <math>\Delta'_{cl}</math> сравнивают с показателем точности результатов анализа <math>\Delta_{\lambda}</math>.</p>	

### Пример 3.

Для построения контрольных карт Шухарта для контроля промежуточной прецизионности использованы обычные рабочие пробы. Содержания компонента в них разные, но лежат в одном поддиапазоне концентраций, указанном в документе на методику выполнения измерений.

Результаты анализа одной и той же рабочей пробы получены двумя сотрудниками на отдельных рабочих местах, то есть в условиях промежуточной прецизионности. Эти результаты приведены в табл. 19 и на рис. 27.

Таблица 19

*Данные для построения контрольной карты Шухарта  
для контроля результатов анализа с использованием рабочих проб*

Объект	Вода сточная очищенная				
Анализируемый компонент	Массовая концентрация СПАВ				
Методика анализа	РД 52.24.368-95, экстрационно-фотометрический метод				
Единицы измерения	мг/дм <sup>3</sup>				
Пределы предупреждения	$K_{np} = 0,0071$				
Пределы действия	$K_{\partial} = 0,0092$				
Средняя линия	$K_{cp} = 0,0028$				
Номер контрольной процедуры, $l$	Результат контрольных измерений рабочих проб		Результат контрольной процедуры, $R_{kl} =  \bar{X}_{1l} - \bar{X}_{2l} $	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	$\bar{X}_{1l}$	$\bar{X}_{2l}$			
1.	0,0130	0,0112	0,0018		
2.	0,0205	0,0230	0,0025		
3.	0,0190	0,0262	0,0072	Сверх ПП	
4.	0,0280	0,0345	0,0065		
5.	0,0340	0,0260	0,0080	Сверх ПП	2 из 3 последовательных точек – за ПП
6.	0,0338	0,0323	0,0015		
7.	0,0110	0,0150	0,0040		
8.	0,0435	0,0415	0,0020		
9.	0,0220	0,0232	0,0012		

10.	0,0202	0,0225	0,0023		
11.	0,0108	0,0120	0,0012		
12.	0,0216	0,0189	0,0027		
13.	0,0319	0,0330	0,0011		
14.	0,0176	0,0250	0,0074	Сверх ПП	
15.	0,0175	0,0270	0,0095	Сверх ПД	1 точка – за ПД
16.	0,0448	0,0436	0,0012		
17.	0,0115	0,0136	0,0021		
18.	0,0225	0,0213	0,0012		
19.	0,0422	0,0410	0,0012		
20.	0,0218	0,0240	0,0022		

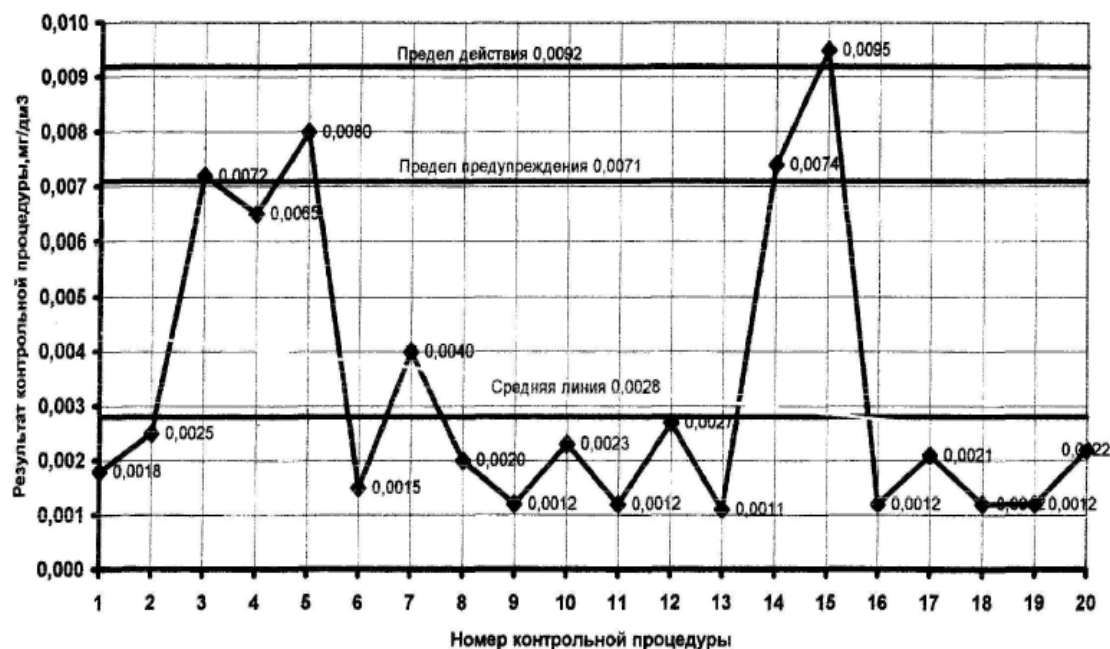


Рис. 27. Контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта для контроля внутрилабораторной прецизионности с использованием различных проб. Определение СПАВ в очищенной сточной воде

#### Пример 4.

Можно строить контрольные карты в приведенных единицах с использованием двух или нескольких образцов для контроля.

В промежутках между рабочими пробами на анализ давались два образца для контроля с разными аттестованными содержаниями. Были получены следующие результаты контрольных измерений, которые приведены в табл. 20 и на рис. 28, приведенным в [49].

Таблица 20

*Данные для построения контрольной карты Шухарта для контроля погрешности результатов анализа с использованием двух образцов для контроля (расчет величин в приведенных единицах)*

Объект	Вода питьевая				
Анализируемый компонент	Массовая концентрация железа				
Методика анализа	ГОСТ 51309-99, атомно-абсорбционный метод				
Единица измерения результатов контрольных процедур	Относительные единицы				
Пределы предупреждения	$K_{пр,в(н),о} = \pm 1$				
Пределы действия	$K_{д,в(н),о} = \pm 1,5$				
Средняя линия	$K_{ср,о} = 0$				
Аттестованное значение образца для контроля 1	$C_1=0,1$ мг/дм <sup>3</sup>				
Аттестованное значение образца для контроля 2	$C_2=0,2$ мг/дм <sup>3</sup>				
Номер контрольной процедуры, $l$	Результат контрольного измерения, мг/дм <sup>3</sup>		Результат контрольной процедуры, $\overline{X}_{1l} - C_1$ или $\overline{X}_{2l} - C_2$ $K_{kl,o} = \frac{\overline{X}_{1l} - C_1}{0,01 \cdot \delta_{л} \cdot C_1}$ или $K_{kl,o} = \frac{\overline{X}_{2l} - C_2}{0,01 \cdot \delta_{л} \cdot C_2}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб
	образца для контроля 1 $\overline{X}_{1l}$	образца для контроля 2 $\overline{X}_{2l}$			
1.		0,189	-0,32		
2.	0,099		-0,06		
3.		0,201	0,03		
4.	0,106		0,35		
5.		0,196	-0,12		
6.	0,103		0,18		
7.	0,11		0,00		
8.		0,209	0,27		
9.	0,094		-0,35		
10.		0,203	0,09		
11.	0,092		-0,47		
12.		0,191	-0,27		
13.	0,087		-0,77		
14.		0,188	-0,35		
15.	0,078		-1,29	Сверх ПП	

Окончание табл. 20

16.		0,202	0,06		
17.	0,079		–1,24	Сверх ПП	2 из 3 последовательных точек – за ПП
18.		0,199	–,003		
19.	0,090		–,059		
20.		0,203	0,09		
21.	0,095		–0,29		
22.		0,201	0,03		
23.	0,101		0,06		
24.		0,200	0,00		
25.	0,096		–0,24		
26.		0,214	0,41		
27.	0,099		–0,06		
28.		0,203	0,09		
29.	0,135		2,06	Сверх ПД	1 точка сверх ПД
30.		0,186	–0,41		

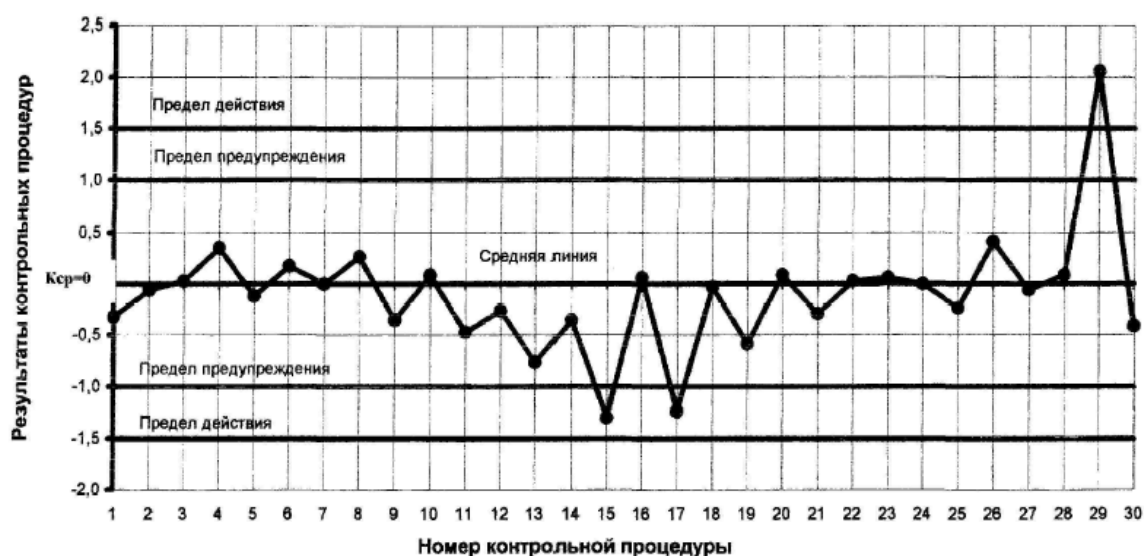


Рис. 28. Контрольная карта Шухарта в приведенных единицах.  
Контроль погрешности результатов анализа  
с использованием двух образцов для контроля.  
Определение содержания железа в питьевой воде

### Пример 5.

Исходные данные, приведенные в примере 4, можно использовать и для построения карты по контролю промежуточной прецизионности. Полученные данные представлены в табл. 21 и на рис. 29.



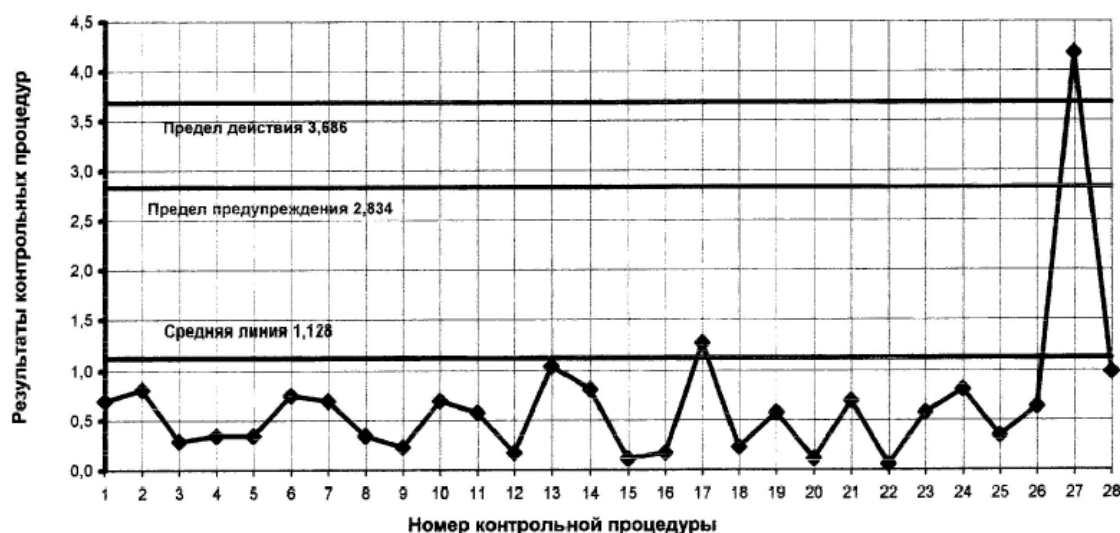
Таблица 21

*Данные для построения контрольной карты  
для контроля промежуточной прецизионности результатов анализа  
с использованием двух образцов для контроля в приведенных единицах*

Объект	Вода питьевая
Определяемый показатель	Массовая концентрация железа
Методика анализа	ГОСТ 51309-99
Единицы измерения	мг/дм <sup>3</sup>
Пределы предупреждения	2,834
Пределы действия	3,686
Средняя линия	1,128
Аттестованное значение образца для контроля 1	0,1
Аттестованное значение образца для контроля 1	0,2
СКО внутрилабораторной прецизионности установленное в лаборатории по результатам контроля $\sigma_{Rl}, \%$	8,6

Номер контрольного измерения	Результаты контрольных измерений		Номер контрольной процедуры	Результат контрольной процедуры $R_{k,o} = \frac{ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 }{\sigma_{Rl}}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения
	$\bar{X}_{ок1}$	$\bar{X}_{ок2}$			
1		0,189			
2	0,099				
3		0,201	1	0,698	
4	0,106		2	0,814	
5		0,196	3	0,291	
6	0,103		4	0,349	
7	0,11		5	0,349	
8		0,209	6	0,756	
9	0,094		7	0,698	
10		0,203	8	0,349	
11	0,092		9	0,233	
12		0,191	10	0,698	
13	0,087		11	0,581	
14		0,188	12	0,174	
15	0,078		13	1,047	
16		0,202	14	0,814	
17	0,079		15	0,116	
18		0,199	16	0,174	
19	0,090		17	1,279	
20		0,203	18	0,233	
21	0,095		19	0,581	
22		0,201	20	0,116	

23	0,101		21	0,689	
24		0,200	22	0,058	
25	0,096		23	0,581	
26		0,214	24	0,814	
27	0,099		25	0,349	
28		0,203	26	0,640	
29	0,135		27	4,186	Сверх предела действия
30		0,186	28	0,988	



*Рис. 29. Контрольная карта Шухарта в приведенных единицах.  
Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов анализа  
с использованием двух образцов для контроля.  
Определение содержания железа в питьевой воде*

**Пример 6. Контроль повторяемости с использованием 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 МВИ издания 1996 года даны метрологические характеристики, приведенные в табл. 22.

Предполагаем, что данная МВИ давно используется в лаборатории, поэтому внедрение ее в лабораторию с целью оценки характеристик погрешности результатов анализа при реализации ее в конкретной лаборатории не проводилось. Для контроля стабильности приняты метрологические характеристики, приведенные в табл. 23 которые оценены согласно рекомендациям МИ 2335 по формулам:

$$\delta_{\Delta} = \frac{0,84 \cdot \Delta \cdot 100}{X}; \quad R_{\Delta} = \frac{0,84 \cdot D \cdot 100}{X}; \quad r = \frac{d \cdot 100}{X}.$$

Таблица 22

*Метрологические характеристики методики анализа*

Диапазон измеряемых содержаний, мг/дм <sup>3</sup>	Характеристика погрешности, $\pm \Delta$ , мг/дм <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/дм <sup>3</sup>	Норматив оперативного контроля сходимости, d, мг/дм <sup>3</sup>
От 0,1 до 1,0 вкл.	$0,30 \cdot X$	$0,33 \cdot X$	$0,23 \cdot X$
Св. 1,0 до 5,0 вкл.	$0,15 \cdot X$	$0,17 \cdot X$	$0,11 \cdot X$
Св. 5,0 до 10,0 вкл.	$0,10 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,9 \cdot X$

Таблица 23

*Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории*

Поддиапазоны концентраций, мг/дм <sup>3</sup>	Характеристика погрешности, $\pm \delta_{\Delta}$ , % отн.	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_{\Delta}$ , % отн.	Предел повторяемости, r, % отн.
От 0,1 до 1,0	25	28	23
Св. 1,0 до 5,0	13	14	11
Св. 5,0 до 10,0	8	9	9

**Цель контроля.** Контроль стабильности результатов анализа в условиях повторяемости. В качестве средств контроля выбраны рабочие пробы. Поэтому для анализа выдавали пробы очищенной сточной воды с различных точек отбора, но с содержанием железа в одном поддиапазоне концентраций – от 0,1 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>, для которого величина предела повторяемости постоянна и задана в относительных единицах,  $r_{отн.}=23\%$  отн. или  $r = 0,23 \cdot X_{np}$ , где  $X_{np}$  – средний результат анализа двух параллельных проб. В качестве алгоритма контроля повторяемости выбираем алгоритм в относительных единицах с построением карты Шухарта.

**Для построения контрольной карты Шухарта** следует задать границы, которые рассчитываются следующим образом: имея значение  $r_{отн.}=0,23$  относительных единиц (долей), находим СКО повторяемости:

$$\sigma_{r,отн} = \frac{r_{отн}}{2,77} = \frac{0,23}{2,77} = 0,083;$$

Далее, исходя из рекомендованных МИ 2335 коэффициентов для  $n=2$ , находим значения линий (границ) карты Шухарта:

- средняя линия равна:  $r_{cp} = 1,128 \cdot 0,083 = 0,094$ ;
- линия предела предупреждения равна:  $r_{np} = 2,833 \cdot 0,083 = 0,235$ ;
- линия предела действия равна:  $r_d = 3,686 \cdot 0,083 = 0,306$ .

Значения этих границ откладываются на графике, на который последовательно наносятся значения результатов контрольных процедур, представленных в табл. 24, для каждого номера контрольной процедуры.

Таблица 24

*Результаты контрольных определений массовых концентраций железа в серии контрольных процедур для контроля повторяемости за второе полугодие 2005 года при анализе различных рабочих проб*

№ процедуры	Результаты контрольных определений, мг/дм <sup>3</sup>		Результат анализа, мг/дм <sup>3</sup> X <sub>пр</sub>	Результат контрольной процедуры, r <sub>к</sub>
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>		
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		
5	0,746	0,632		
6	0,170	0,181		
7	0,342	0,389		
8	0,514	0,546		
9	0,490	0,517		
10	0,887	0,853		
11	0,462	0,477		
12	0,158	0,162		
13	0,869	0,841		
14	0,347	0,364		
15	0,987	0,951		
16	0,289	0,263		
17	0,913	0,938		
18	0,411	0,427		
19	0,565	0,537		
20	0,796	0,774		
21	0,822	0,856		
Итого				Σr <sub>к</sub> = 1,580

В этом алгоритме результат контрольной процедуры в относительных единицах рассчитывается по формуле:

$$r_k = \frac{|X_{\max} - X_{\min}|}{X_{\text{пр}}}, \text{ где} \quad (38)$$

X<sub>макс</sub> – максимальный результат контрольного определения, выполненный в условиях повторяемости,

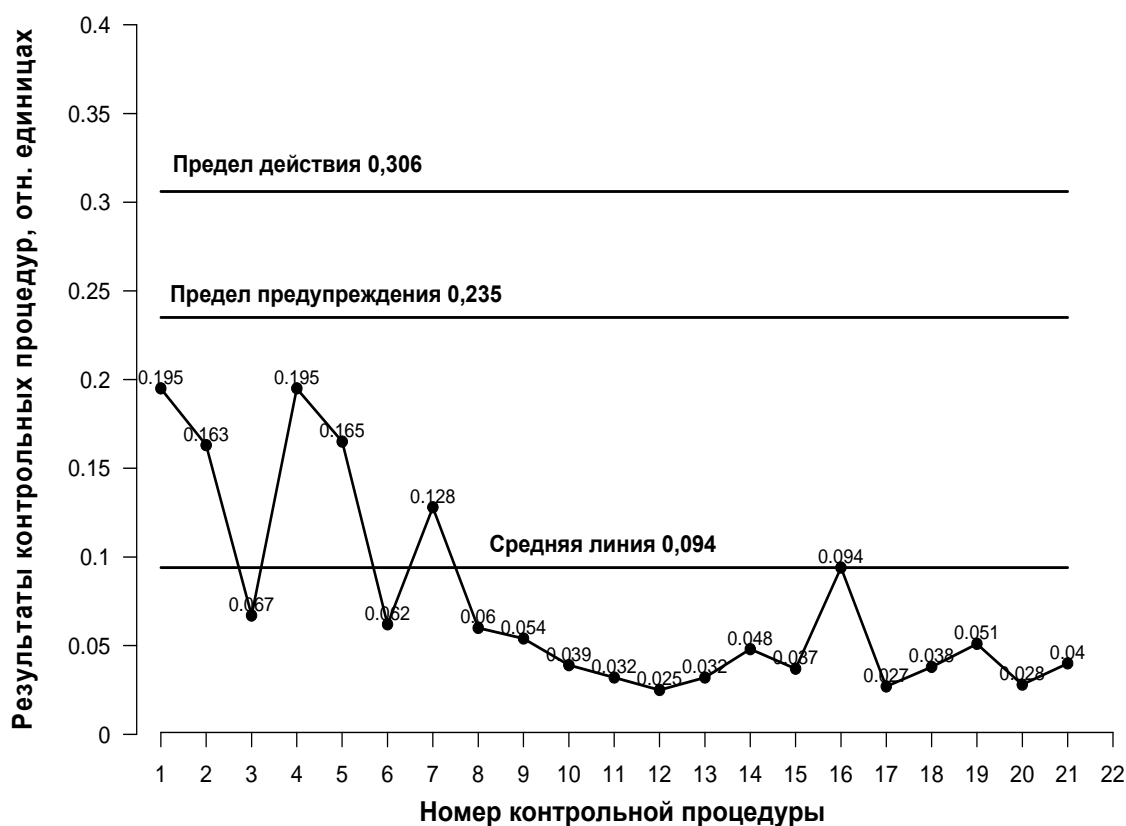
$X_{\text{мин}}$  – минимальный результат контрольного определения, выполненный в тех же условиях,

$X_{\text{пр}}$  – среднее арифметическое значение результатов контрольных определений.

Например, для первого номера процедуры результат контрольной процедуры равен:

$$r_k = \frac{|0,135 - 0,111|}{0,123} = \frac{0,024}{0,123} = 0,195.$$

Общий вид карты Шухарта по контролю повторяемости, построенный по данным табл. 24, приведен на рис. 30.



*Рис. 30. Контрольная карта Шухарта в относительных единицах для контроля повторяемости по результатам определения массовой концентрации железа общего в очищенной сточной воде*

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. 24 и на рис. 30, проводится по формуле:

$$\sigma_{r,отн}^j = \frac{\sum r_k}{(1,128 \cdot L)} = \frac{1,58}{(1,128 \cdot 21)} = 0,067$$

Полученная величина 0,067 меньше, чем использованная для назначения границ регулирования карты Шухарта  $\sigma_{r,отн} = 0,083$ ;  $\sigma_{r,отн}^j < \sigma_{r,отн}$ . Следовательно, рассчитанная величина предела повторяемости, может быть назначена на следующий контрольный период для обозначения границ регулирования карты Шухарта, с целью ужесточения условий при контроле повторяемости. Однако лаборатория вправе оставить и старый предел повторяемости.

### Пример 6.

Результаты по контролю стабильности результатов определения содержания кальция в природных и сточных водах представлены Томской специализированной инспекцией государственного экологического контроля и анализа (СИГЭКА).

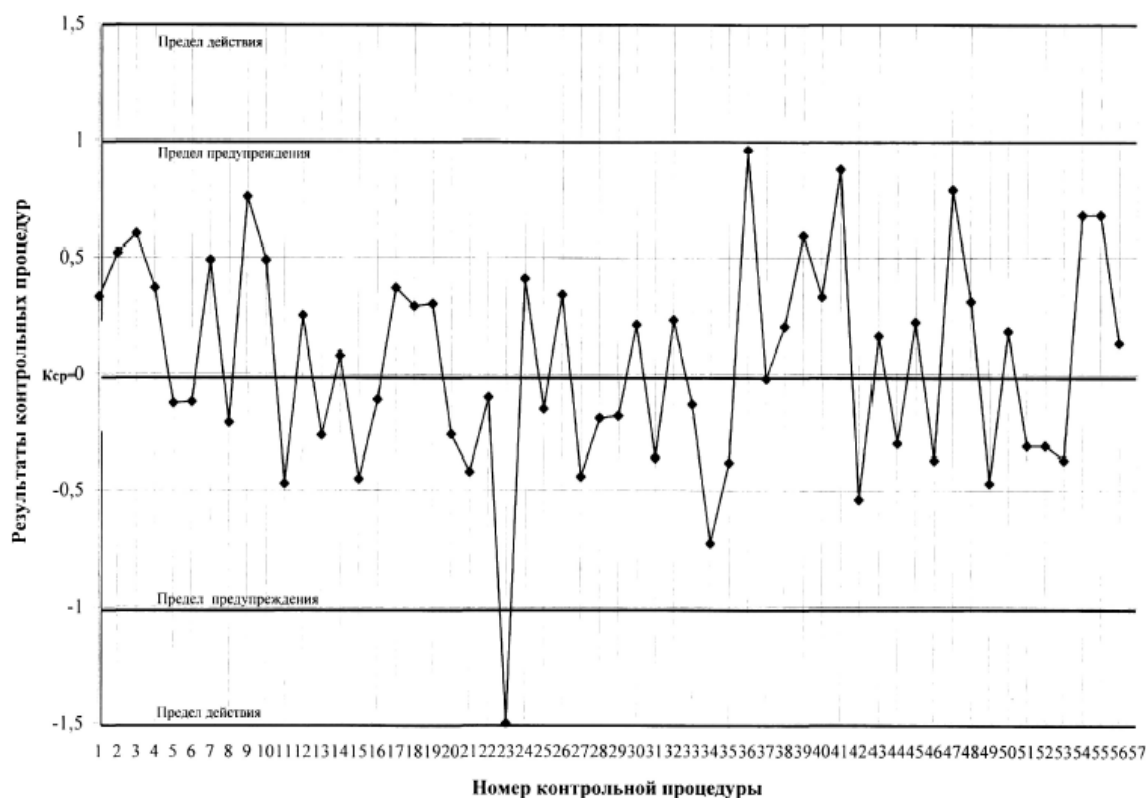


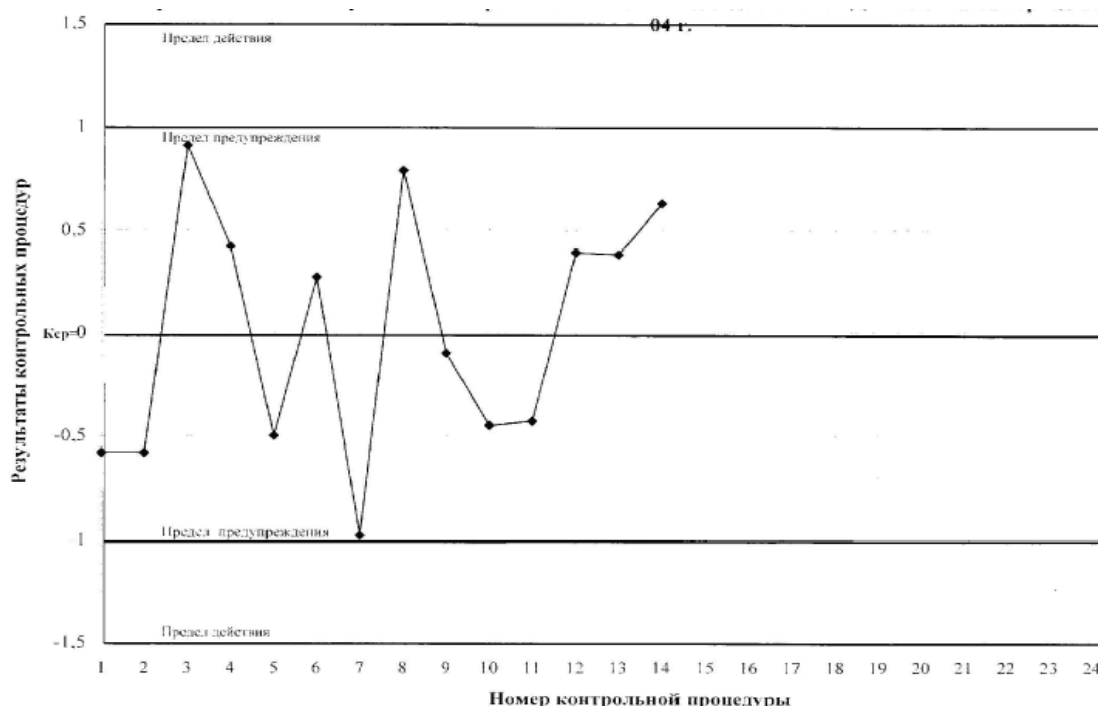
Рис. 31. Контрольная Шухарта в приведенных единицах.  
Контроль погрешности результатов анализа кальция  
с применением метода добавок

Карта построена с использованием архивных данных, т. е. контрольных процедур, результаты которых были внесены в журналы кон-

троля. Каждая контрольная процедура проводилась с использованием различных по величине добавок кальция в разные рабочие пробы. По карте Шухарта можно сделать вывод о стабильности результатов определения содержания кальция в водах в течение рассмотренного периода.

### ***Построение других карт Шухарта***

По результатам, представленным Томской СИГЭКА, по определению содержания аммония в природных водах по алгоритму контроля точности с применением метода разбавления пробы совместно с методом добавок, представлено на рис. 32.



*Рис. 32. Контрольная карта Шухарта в приведенных единицах. Контроль погрешности результатов определения содержания аммония с применением метода разбавления пробы совместно методом добавок*

### ***Применение метода добавок для построения карты Шухарта в приведенных единицах***

Проиллюстрировано на рис. 33. Томской СИГЭКА за трехлетний период представлены результаты определения концентрации нитрит-иона в различных природных водах

**Аналогичная карта Шухарта построена на основании результатов, представленных Томской СИГЭКА за полугодовой период**

Бала построена контрольная карта Шухарта для контроля погрешности результатов анализа с использованием метода добавок при определении содержания анионных ПАВ в воде сточной очищенной (рис. 34)

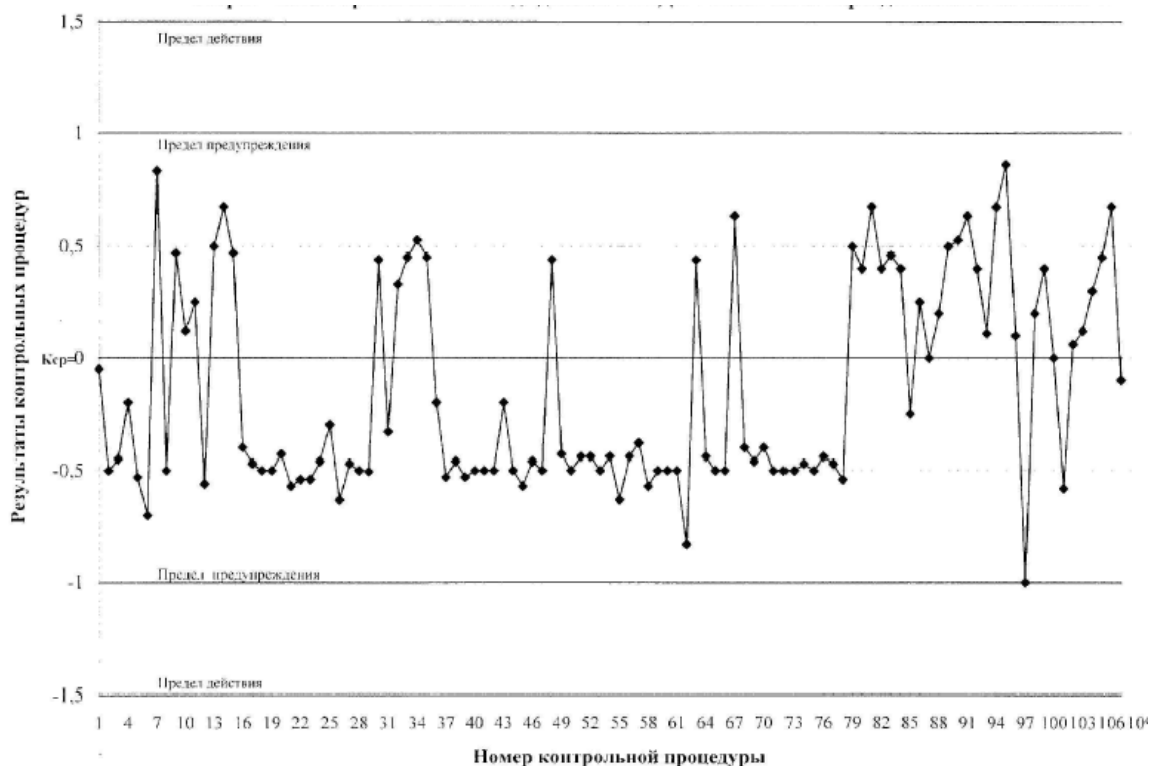


Рис. 33. Контрольная карта Шухарта в приведенных единицах.  
Контроль погрешности результатов определения концентрации нитрит-ионов в водах с применением метода добавок

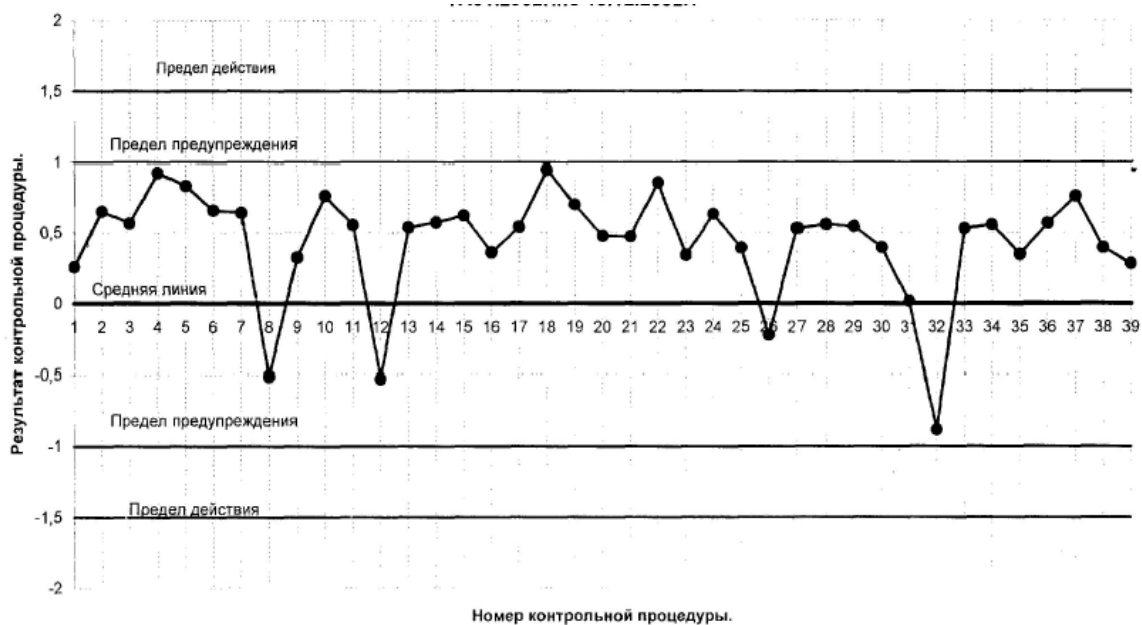


Рис. 34. Контрольная карта Шухарта в приведенных величинах.  
Контроль погрешности с применением метода добавок

Эти примеры показывают возможность использования архивных данных, т. е. данных, взятых из журналов контроля точности, которые



ведет каждая аккредитованная лаборатория. В журналы записаны результаты единичных контрольных процедур для различных проб и различных алгоритмов контроля. Разрозненные результаты единичных процедур можно объединить в единое целое, построив карту Шухарта, по которой можно судить о стабильности результатов анализа за определенный период времени.

### 8.5. Карты кумулятивных сумм

Карты кумулятивных сумм строятся с целью возможно более раннего выявления лабораторной систематической погрешности. Применение этих карт основано на сопоставлении сумм результатов последовательных контрольных процедур с нормативами контроля. В качестве нормативов контроля выступают границы регулирования. В стандарте ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [36] и РМГ 76 [43] даются способы расчета и примеры построения карт кумулятивных сумм. Средняя линия при этом равна нулю. Верхняя и нижняя контрольные границы регулирования отличаются только знаком.

$$G_{\text{в}} = 2,4 \cdot \Delta_{\text{Л}} \quad (39)$$

$$G_{\text{н}} = -2,4 \cdot \Delta_{\text{Л}} \quad (40)$$

$$G_{\text{ср}} = 0, \text{ где} \quad (41)$$

$\Delta_{\text{Л}}$  - погрешность результатов анализа в конкретной лаборатории, которая должна быть установлена заранее. Такую карту строят с использованием одного образца для контроля. Кумулятивная сумма – это сумма последовательных результатов контрольных процедур. Их начинают рассчитывать и откладывать только с того момента, когда удовлетворяется условие:

$$PKП > \frac{\Delta_{\text{Л}}}{4} \text{ или } PKП < -\frac{\Delta_{\text{Л}}}{4} \quad (42)$$

$$PKП = X - C, \text{ где} \quad (43)$$

РКП – результат контрольной процедуры.

Кумулятивные суммы рассчитывают до появления одной из двух ситуаций:

- Кумулятивная сумма изменила знак или стала равная нулю. В этом случае процесс находится в подконтрольном состоянии и расчет значений кумулятивной суммы приостанавливают.
- Кумулятивная сумма больше, чем верхняя граница регулирования или меньше, чем нижняя граница регулирования. В этом случае

стабильность процесса выполнения анализа нарушена, анализ приостанавливают, выясняют причины и устраняют их. В этом случае обязательно проводят оперативный контроль.

К расчету кумулятивных сумм с занесением их на контрольную карту приступают при появлении вновь ситуации, когда  $RKP > \frac{\Delta_A}{4}$  или  $RKP < -\frac{\Delta_A}{4}$ , поэтому карта кумулятивных сумм представляет собой изображение ломанных линий.

Форма таблиц, сопровождающих карты кумулятивных сумм приведена в табл. 25.

Таблица 25

*Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм*

Объект						
Определяемый показатель						
Методика анализа						
Единицы измерения						
Период заполнения контрольной карты						
Аттестованное значение образца для контроля $C$						
Показатель точности результатов анализа $\Delta_A$						
Верхняя контрольная граница $\Gamma_v$						
Нижняя контрольная граница $\Gamma_n$						
Средняя линия $\Gamma_{cp}$						
Номер контрольного измерения, $l$	Результат контрольного измерения, $\bar{X}_l$	Результат контрольной процедуры, $K_{\kappa,l} = \bar{X}_l - C_l$	Результат сравнения результата контрольной процедуры с критическим значением, " $-\Delta_A/4$ "	Значение кумулятивной суммы, $KU_l^-$	Результат сравнения результата контрольной процедуры с критическим значением " $\Delta_A/4$ "	Значение кумулятивной суммы, $KU_l^+$

Пример построения контрольных карт кумулятивных сумм приведен в табл. 26 и на рис. 35.

На основе построения контрольных карт Шухарта и карт кумулятивных сумм можно сделать следующие выводы:

1. Карты Шухарта и карты кумулятивных сумм позволяют выявить возможность появления нестабильности процесса анализа.
2. Контрольные карты позволяют корректировать процесс анализа.

Таблица 26

Данные для построения контрольных карт кумулятивных сумм  
(определение нитрат-ионов в питьевой воде)

Объект		питьевая вода				
Анализируемый компонент		нитрат-ион				
Методика анализа		ГОСТ				
Единица измерения		мг/дм <sup>3</sup>				
Период заполнения контрольных карт		1.01.2009-1.03.2009				
Аттестованное значение		образца для контроля С 0,500				
Показатель точности результатов анализа $\Delta_A$		0,140				
Верхняя контрольная граница $\Gamma_v$		0,336				
Нижняя контрольная граница $\Gamma_n$		-0,336				
Средняя линия $\Gamma_{cp}$		0				
Номер контрольного измерения, $l$	Результат контрольного измерения, $\bar{X}_l$	Результат контрольной процедуры, $K_{\kappa,l} = \bar{X}_l - C$	Результат сравнения <sup>1</sup> результата контрольной процедуры с критическим значением, " $-\Delta_A/4$ "	Значение кумулятивной суммы, $KU_l^-$	Результат сравнения результата контрольной процедуры с критическим значением " $\Delta_A/4$ "	Значение кумулятивной суммы, $KU_l^+$
1.	0,585	0,085			✓	0,085
2.	0,585	0,085				0,17
3.	0,440	-0,060	✓	-0,06		0,11
4.	0,735	0,235		0,175		0,345
5.	0,455	-0,045	✓	-0,045		
6.	0,465	-0,035		-0,080		
Номер контрольного измерения, $l$	Результат контрольного измерения, $\bar{X}_l$	Результат контрольной процедуры, $K_{\kappa,l} = \bar{X}_l - C$	Результат сравнения <sup>1</sup> результата контрольной процедуры с критическим значением, " $-\Delta_A/4$ "	Значение кумулятивной суммы, $KU_l^-$	Результат сравнения результата контрольной процедуры с критическим значением " $\Delta_A/4$ "	Значение кумулятивной суммы, $KU_l^+$
7.	0,445	-0,055		-0,135		
8.	0,530	0,105		-0,105		
9.	0,495	-0,005		-0,110		
10.	0,605	0,105		-0,005	✓	0,105
11.	0,515	0,015		0,010		0,120

12.	0,505	0,005				0,125
13.	0,450	–0,050	√	–0,050		0,075
14.	0,540	0,040		–0,010		0,115
15.	0,535	0,035		0,025		0,150
16.	0,435	–0,065	√	–0,065		0,085
17.	0,505	0,005		–0,060		0,090

<sup>1</sup> Указывают (например, в виде символа «√») для результатов контрольных процедур, являющихся сигналом для начала расчета кумулятивной суммы

3. После построения контрольных карт Шухарта в абсолютных единицах можно рассчитать показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности по результатам контрольных процедур за контролируемый период. Их можно использовать вместо процедуры установления характеристик погрешности путем проведения специального эксперимента. Фактически установленные характеристики погрешности сравниваются с используемыми ранее, и лаборатория сама принимает решение: стоит ли на следующий временной период использовать эти новые значения или оставить старые. В первом случае границы действия и предупреждения сужаются, что потребует более качественного выполнения анализа, следовательно, компетентность сотрудников повышается.

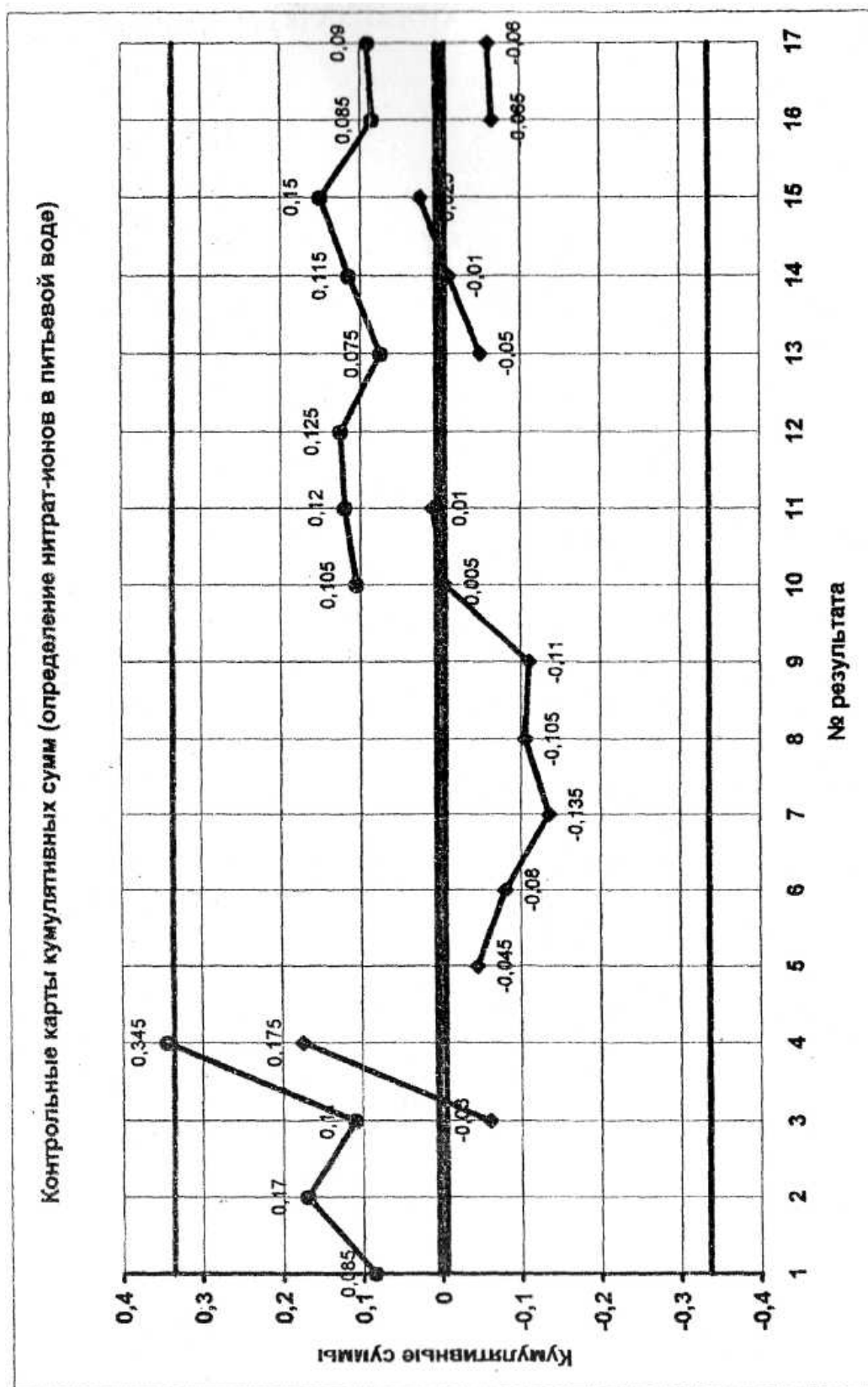


Рис. 35. Карта кумулятивных сумм

## 9. ПЛАНИРОВАНИЕ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

Внедрение стандартов ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в практику испытательных лабораторий означает освоение принятых в международной практике правил планирования и проведения межлабораторных 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 следующие моменты:

- Выбор показателя и методов (методик), которые надо контролировать.
- Выбор способа контроля по каждому показателю и объекту.
- Выбор сроков контроля.
- Составление графиков контроля.
- Реализация этих графиков.
- Контроль за его выполнением.
- Отчетность.
- Назначение новых границ для дальнейшей работы.

Для реализации этой программы нужно учесть следующее:

Желательно, чтобы контроль стабильности осуществлялся по всем показателям и методам измерений. Для лабораторий, в которых имеется достаточное количество ГСО объектов, которые работают с одним и тем же объектом, это легко реализуется.

**Ситуация 1.** Заводская лаборатория на металлургическом комбинате, которая каждую смену постоянно проводит анализ небольшого числа объектов, имеется достаточное количество ГСО стали, чугунов. Эти ГСО совместно с анализируемыми пробами подвергаются анализу один или два раза за смену. Результаты этих анализов можно использовать для построения контрольных карт. При этом можно сразу проводить контроль повторяемости, промежуточной прецизионности и контроль погрешности.

**Ситуация 2.** Пищевая испытательная лаборатория, в которую 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).

ГСО пищевых продуктов существуют в настоящее время в ограниченном объеме, поэтому использовать их для контроля стабильности нецелесообразно экономически. В такой лаборатории контроль погрешности удобнее провести по методу проверки подконтрольности процедур выполнения анализа. Контроль повторяемости и контроль промежуточной прецизионности удобно проводить на рабочих пробах.

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

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

Исходя из рассмотренных ситуаций, можно отметить, что показатели точности и методики, выбираемые для внутрилабораторного контроля, рассматриваются исходя из целесообразности, экономичности, учитывая время и стоимость анализа, поскольку дорогостоящее оборудование нецелесообразно загружать лишней работой.

На начальном этапе внедрения внутрилабораторного контроля, контроль стабильности рекомендуют проводить для самых простых методов и наиболее часто определяемых компонентов. Параллельно для других показателей необходимо предусмотреть проверку подконтрольности или контроль по единичным процедурам. Можно рекомендовать ответственному за качество составить график внутрилабораторного контроля. Для этого из области аккредитации испытательных лабораторий выписываются:

- анализируемые объекты,
- определяемые компоненты,
- документы на МВИ,
- метод анализа.

Целесообразно подсчитать число рабочих проб за прошлый год. Необходимо сориентироваться и определить, сколько нужно сделать контрольных процедур за этот период, учитывая данные табл. 24.

Исходя из этого, можно определить, какой будет срок построения карт Шухарта. Если она строится менее полугода, то ее можно планировать. В противном случае, возможно, следует предусмотреть другие

способы контроля. Однако следует учесть, что все показатели должны быть контролируемые.

После этого целесообразно подвести итоги, сколько за месяц контролируемых процедур, оценить затраты (денежные и человеческие ресурсы), оценить возможность лаборатории. И приступать к реализации выполнения графика.

В табл. 27 приведен пример, взятый из Рекомендаций «АК Транснефть» [47].

Этот пример показывает один из способов составления плана-графика проведения работ по контролю качества результатов испытаний (анализа).

Таблица 27

*Данные по планированию внутрилабораторного контроля (ВОК)*

№ п/п	Определяемый показатель ка- чества нефти, НД на метод испытаний	Количе- ство испы- таний, сут- ки/год	Время на проведение испытания* (получение двух еди- ничных ре- зультатов испыта- ний), мин	Время на анализ в год, час	Количество определе- ний ВОК	Время на ВОК, час	Перио- дич- ность испы- таний
1	Плотность, $\text{кг} / \text{м}^3$ ГОСТ 3900	3400	30	1700	15	7,5	
2	Массовая доля воды, % ГОСТ 2477	3400	70	3966	15	17,5	
3	Концентрация хлористых со- лей, $\text{мг} / \text{дм}^3$ ГОСТ 21534	3400	120	6800	15	30	
4	Массовая доля серы, % ГОСТ 1437	2000	80	2666	15	20	
5	Давление насыщенных паров, кПа ГОСТ 1756	200	60	200	10	10	
6	Массовая доля механических примесей, % ГОСТ 6370	200	120	400	10	20	



Окончание табл. 27

№ п/п	Определяемый показатель ка- чества нефти, НД на метод испытаний	Количе- ство испы- таний, сут- ки/год	Время на проведение испытания* (получение двух еди- ничных ре- зультатов испыта- ний), мин	Время на анализ в год, час	Количество определе- ний ВОК	Время на ВОК, час	Перио- дич- ность испы- таний
7	Вывод фрак- ций, % при температуре отгона, ГОСТ 2177	100	120	200	7	14	
8	Вязкость ки- нематическая, $\text{мм}^2/\text{с}$ ГОСТ 33	2000	60	2000	15	15	
9	Массовая доля парафина, % ГОСТ 11851	100	600	1000	7	70	
10	Массовая доля $\text{H}_2\text{S}$ , ppm ГОСТ Р 50802	36	60	36	5	5	
11	Массовая доля органических хлоридов, ppm ASTM D 4929 Метод Б	36	90	54	5	7.5	
12	Контроль ка- чества ди- стиллирован- ной воды, pH	200	15	50	10	2.5	
	$\Sigma$	15000		19100	129	2123	

\* Время проведения испытания без учета времени на отбор пробы

Оформление проб

8350 час

— регистрация проб

5 мин \* 3400 проб = 284 час

— обработка результатов испытаний

с расчетом показателя повторяемости

(оформление протокола испытаний)

30 мин \* 15000 проб = 7500 час

— заполнение журнала выдачи

– результатов испытания	$10 \text{ мин} * 3400 \text{ проб} = 566 \text{ час}$
Оформление и расчет ВОК	86 час
– обработка результатов ВОК	$20 \text{ мин} * 129 \text{ исп.} = 43 \text{ час}$
– оформление результатов ВОК	$20 \text{ мин} * 129 \text{ исп.} = 43 \text{ час}$
Время на подготовку контрольных задач для ВОК	$4 \text{ час} * 12 \text{ методик.} = 48 \text{ час}$
Время на освоение новых методик	$50 \text{ час} * 2 \text{ методики} = 100 \text{ часов}$
Суммарное время	23807 час
Штат	23807/1745
	(рабочее время 1 чел в год) = 17 чел.

## 10. ПРОВЕРКА ПРИГОДНОСТИ РЕАКТИВОВ

В химических лабораториях может возникнуть проблема правильного использования реактивов. При этом следует учитывать рекомендации РМГ 59-2003 «Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений» [51].

Для проверки пригодности реактива к применению способом внутрилабораторного контроля точности используют стандартизованную или аттестованную МВИ, по которой в лаборатории регулярно проводят контроль точности.

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

Одновременно по одной и той же МВИ проверку пригодности к применению проводят только для одного реактива. При этом все остальные используемые в МВИ реактивы на момент проверки имеют неистекший срок хранения.

Если МВИ, выбранная для проверки пригодности реактива к применению, предназначена для проведения измерений показателя состава или свойств нескольких объектов, проверку, как правило, проводят для объекта, наиболее часто подвергаемого измерениям в данной лаборатории.

Контроль точности проводят во всем диапазоне измерений по МВИ.

Контроль точности проводят одним из следующих методов:

- с использованием образцов для контроля (ОК);
- методом добавок;
- с использованием контрольной МВИ.

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

### 10.1. Проверка пригодности реактивов к применению с использованием ОК

При проверке пригодности реактивов к применению в качестве образцов для контроля (ОК) могут быть использованы:

- стандартные образцы (СО);
- аттестованные смеси (АС).

ОК должны удовлетворять следующим требованиям:

- материал ОК соответствует объекту измерений по выбранной для проверки пригодности реактива к применению МВИ и аттестованная характеристика ОК является определяемым показателем МВИ;
- аттестованное значение ОК находится в диапазоне измерений по МВИ;
- погрешность аттестованного значения ОК не превышает  $1/3$  соответствующего значения приписанной погрешности измерений по МВИ.

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

Как правило, при проверке пригодности реактива к применению используют не менее трех ОК с аттестованными значениями вблизи начала, середины и конца диапазона измерений по МВИ.

Для каждого ОК проводят измерения определяемого показателя в пробе материала ОК по выбранной МВИ с использованием проверяемого реактива и рассчитывают результат контрольной процедуры  $K_K$  и норматив контроля  $K$  по формулам:

$$K_K = |X - C|; \quad (43)$$

$$K = 0,84 \cdot \Delta_X, \quad (44)$$

где  $C$  – аттестованное значение ОК;

$X$  – результат измерения аттестованной характеристики ОК;

$\Delta_X$  – приписанная характеристика погрешности результата измерения  $X$  при доверительной вероятности 0,95. Результат контроля считают удовлетворительным, если для каждого ОК

$$K_K \leq K. \quad (45)$$

## 10.2. Проверка пригодности реактивов к применению методом добавок

При проверке проводят сравнение результатов измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе вещества (материала) и в пробе, полученной в результате добавки к исходной пробе известного количества (добавки) определяемого компонента. Исходная проба должна представлять собой рабочую пробу вещества (материала), являющегося объектом измерений по выбранной для контроля МВИ.

Число исходных проб с различными значениями содержания определяемого компонента, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от диапазона измерений по МВИ.

Количество материала каждой исходной пробы должно быть достаточным для выполнения двух измерений с учетом необходимого числа параллельных определений. Материал пробы при необходимости усредняют и делят на две части.

В качестве добавки используют СО (или АС), аттестованной характеристикой которого является содержание определяемого компонента по выбранной для контроля МВИ. Определяемый компонент в материале добавки должен быть в той же химической форме, как и в исходной пробе вещества (материала) объекта измерений, или в форме, в которую он переходит в процессе измерений.

Внесение добавки не должно приводить к существенному изменению общего состава исходной пробы. Погрешность, связанная с процедурой приготовления и внесения добавки, не должна превышать  $\frac{1}{3}$  значения  $\Delta_x$  приписанной доверительной погрешности результата измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе при вероятности 0,95.

Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой не должно выходить за пределы диапазона измерений по МВИ. Изменение содержания определяемого компонента в исходной пробе в результате внесения добавки (значение добавки) должно составлять не менее  $1,5 \Delta_x$ . Как правило, значение добавки выбирают от 50 % до 150 % содержания определяемого компонента в исходной пробе.

При внесении добавки обеспечивают однородное распределение вносимого компонента в материале пробы. Если приготовление однородного материала пробы с добавкой вызывает затруднения, пробу с добавкой готовят в количестве, необходимом для однократного определения содержания компонента по МВИ. В этом случае число одинаковых проб с добавкой должно быть равно числу параллельных определений, необходимых для получения результата измерений.

По результатам измерений содержания определяемого компонента в исходной пробе  $X$  и в пробе с добавкой  $X_d$  рассчитывают результат контрольной процедуры  $K_k$  и норматив контроля  $K$  по формулам:

$$K_k = |X_d - X - C_d| \quad (46)$$

$$K = 0,84 \sqrt{\Delta^2_x + \Delta^2_{x_d}}, \quad (47)$$

где  $\Delta_{x_d}$  – приписанная характеристика погрешности результата измерений  $X_d$  содержания определяемого компонента в пробе с добавкой при доверительной вероятности 0,95;

$C_d$  – значение добавки.

Результат контроля считают удовлетворительным, если для каждой контрольной процедуры выполняется условие

$$K_K \leq K.$$

### **10.3. Проверка пригодности реактивов к применению с использованием контрольной МВИ**

Проверка пригодности реактива к применению способом ВЛКТ с использованием контрольной МВИ может быть проведена в том случае, если в лаборатории наряду с МВИ, предусматривающей применение реактива с истекшим сроком хранения, используют МВИ, имеющую такое же назначение, но не требующую применения проверяемого реактива (контрольная МВИ). При проверке пригодности реактива к применению с использованием контрольной МВИ проводят сравнение результатов измерений определяемого показателя в пробах вещества (материала), являющегося объектом измерений по каждой из МВИ.

Погрешность измерений по контрольной МВИ, как правило, не должна превышать погрешность измерений по МВИ, предусматривающей применение проверяемого реактива.

Значение определяемого показателя в пробе вещества (материала) объекта измерений должно находиться в диапазоне измерений обеих МВИ. Число проб с различными значениями определяемого показателя, необходимое для проверки пригодности реактива к применению, определяют в зависимости от диапазона измерений по МВИ, предусматривающей использование реактива, как правило, не менее трех проб вещества (материала).

По результатам измерений определяемого показателя в каждой пробе  $X$  и  $X_K$ , полученным соответственно по МВИ с использованием проверяемого реактива и по контрольной МВИ, рассчитывают результат контрольной процедуры  $K_K$  и норматив контроля  $K$  по формулам:

$$K_K = |X - X_K| \quad (48)$$

$$K = 0,84 \sqrt{\Delta^2_X + \Delta^2_{X_K}}, \quad (49)$$

где  $\Delta_X$  – приписанная характеристика погрешности результата измерений определяемого показателя по контролируемой МВИ с использованием проверяемого реактива при доверительной вероятности 0,95;

$\Delta_{X_K}$  – приписанная характеристика погрешности результата измерений определяемого показателя по контрольной МВИ при доверительной вероятности 0,95.

Результат контроля считают удовлетворительным, если для каждой контрольной процедуры выполняется условие  $K_K \leq K$ .

Реактив признают пригодным к применению в лаборатории для выполнения измерений по МВИ, если каждый из трех результатов контроля, полученных по любому применяемому методу, признан удовлетворительным.

Контролируемый реактив признают непригодным для выполнения измерений в лаборатории по применяемым МВИ, если из трех результатов проверки пригодности реактивов по любому из выбранных алгоритмов контроля два или три признаны неудовлетворительными.

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

Результаты проверки пригодности реактивов к применению регистрируют в специальном журнале. Учет прошедших проверку пригодности к применению в лаборатории реактивов ведут в порядке, установленном в лаборатории. На упаковку с реактивом, прошедшим проверку пригодности к применению, наклеивают дополнительную этикетку с указанием нового срока хранения. Использование реактива прекращают при получении неудовлетворительных результатов контроля точности.

## **11. МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ**

Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания (МСИ) могут быть одним из элементов организации контроля качества измерений. Если организация имеет несколько лабораторий, проводящих аналогичные измерения (например, головная нефтяная организация имеет ряд испытательных лабораторий по контролю качества нефти и нефтепродуктов на различных месторождениях), то целесообразно проводить сравнительные испытания среди всех этих лабораторий с применением одного и того же образца для контроля.

Нормативной базой проведения таких работ являются рекомендации по аккредитации Р 50.4.006-2002 «Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательной лаборатории. Методика и порядок проведения» [52].

Эти рекомендации дают схемы проведения сравнительных испытаний для контроля погрешности и для контроля воспроизводимости.

Сами рекомендации описывают порядок проведения и процедуру межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) как при аккредитации, так и при инспекционном контроле.

### **11.1. Основной порядок МСИ**

МСИ проводятся с целью контроля качества результатов анализа, получаемых в двух или более лабораториях.

Организуется комиссия (комитет), которая берет на себя функции проведения МСИ.

Эта комиссия составляет программу МСИ, в которой определяет число участников МСИ, порядок их привлечения к МСИ.

Комиссия также готовит образцы для испытаний, которые поставляются в лабораторию в зашифрованном виде.

Порядок проведения, сроки проведения, число получаемых результатов измерения, требования к протоколу результатов анализа определяются по конкретному нормативному документу.

После получения результата испытания комиссия проводит их обработку в соответствии с программой. Затем комиссия готовит заключение для каждой лаборатории. В заключении отражаются выводы по результатам испытания данной лаборатории.

### **11.2. Требования к программе МСИ и к образцам для испытания**

Программу разрабатывает комиссия.



Разработка программы проводится с учетом следующих фактов:

- информация об имеющихся или необходимых образцах для испытания;
- стоимость создания (при необходимости) образца;
- возможность привлечения к МСИ референтной (арбитражной) лаборатории;
- информация об имеющихся или отсутствующих показателях качества методики в имеющихся нормативных документах. Если не все показатели качества методики есть, то их следует оценить или рассчитать;
- информация о тех алгоритмах и способах контроля, которые используются в привлекаемой к МСИ лаборатории;
- длительность и стоимость проведения испытания в зависимости от схемы проведения.

Требования к образцам для испытаний:

- для контроля точности образцы должны иметь принятое опорное значение (аттестованную концентрацию).
- для контроля воспроизводимости необязательно иметь принятое опорное значение.
- образцы должны быть однородны, стабильны, устойчивы, легко фасоваться.
- не рекомендуется в качестве образца для сравнения брать твердое вещества, в которых распределение компонента может быть неоднородным.
- количество образца должно быть достаточным для всех лабораторий.
- упаковка экземпляра образца должно соответствовать требованиям нормативных документов упаковки проб объекта. Эта упаковка должна защищать образец от мешающих факторов внешней среды. Образец имеет упаковку, содержащую шифр – обозначение этого образца.

В сопроводительном письме для каждой лаборатории приводится инструкция по проведению испытаний. В этой инструкции содержатся наименования и шифр, краткая характеристика образца (при необходимости), назначение образца для испытаний.

### 11.3. Схемы проведения испытаний

**Схема 1.** Контроль погрешности результатов испытаний (измерений) с использованием образца для контроля (ОК) для одного контролируемого показателя.

По каждому показателю лаборатория получает результат, представляет его в протоколе с указанием установленной или принятой в лаборатории характеристики погрешности:

$$(x \pm \Delta_A), P = 0,95.$$

Если методика испытаний предусматривает получение параллельных определений (повторных наблюдений), то результат испытания представляет собой среднее из результатов параллельных определений (повторных наблюдений), расхождения между которыми соответствуют пределу повторяемости, приведенному в НД на метод испытаний.

Результаты обобщаются и анализируются со всех лабораторий с применением  $Z$  – индекса.

Результаты считаются удовлетворительными при выполнении условия:  $|X - C| \leq 2Z$ ;

$$\text{неудовлетворительными, если: } |X - c| > 3Z; \quad (50)$$

$$\text{сомнительными, если: } 2Z < |X - C| \leq 3Z. \quad (51)$$

$Z$  – индекс находится следующим образом:

$$Z = \frac{|X - C|}{\sigma(\Delta)}, \text{ где} \quad (52)$$

$x$  – результат анализа каждой лаборатории,  $C$  – принятое опорное значение (аттестованная концентрация ОК);

$\sigma(\Delta)$  – среднеквадратическое отклонение погрешности метода анализа

$\Delta = 1,96 \cdot \sigma(\Delta)$  – связь интервальной и точечной оценки для метода.

Рекомендации Р 50.4.006-2002 дают также следующие критерии по контролю погрешности:

$$\Delta X = |X - C| \leq \Delta_P. \quad (53)$$

В случае выполнения этого условия погрешность результатов испытаний считают удовлетворительной.

$\Delta X$  – погрешность этого результата, она должна быть меньше или равна  $\Delta_P$ ,

$\Delta_P$  – норматив контроля погрешности.

а)  $\Delta_P = \Delta$ , если в свидетельстве на методику испытаний приведено значение нормы или приписанной характеристики погрешности результатов испытаний ( $\Delta$ ), соответствующее установленному значению ОК для контролируемого показателя.

Если  $\Delta$  в НД на метод испытаний не указана, то норматив контроля погрешности  $\Delta_P$  устанавливают экспертным путем

б) Если характеристика погрешности ОК ( $\Delta_{OK}$ ) значима на фоне значения приписанной характеристики погрешности результатов испы-

таний ( $\Delta_{ок} > \frac{1}{3} \Delta$ ), норматив контроля погрешности рассчитывают по формуле (при  $P = 0,95$ )

$$\Delta_p = 2\sqrt{\sigma(\Delta)^2 + \sigma(\Delta_{ок})^2}, \quad (54)$$

где  $\sigma(\Delta)$  – значение среднеквадратического отклонения приписанной характеристики погрешности;

$$\sigma(\Delta) = \frac{\Delta}{2}. \quad (55)$$

**Схема 2.** Контроль воспроизводимости результатов испытания.

Схема 2 может быть реализована в различных вариантах.

Вариант 1. Можно проводить на образцах, для которых не установлено аттестованное значение.

Воспроизводимость результатов испытаний во всех контролируемых лабораториях признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$|X_{\max} - X_{\min}| \leq R_m, \quad (56)$$

где  $X_{\max}$  ( $X_{\min}$ ) – максимальный (минимальный) результат из полученных в лабораториях результатов испытаний ОК;

$R_m$  – норматив (предел) воспроизводимости ( $P = 0,95$ ) для участвующих в эксперименте  $m$  лабораторий;

$$R_m = \begin{cases} Q(P, m) \cdot \sigma(\Delta), & \text{если } \sigma(\Delta) \text{ задано в НД на метод испытаний} \\ Q(P, m) \cdot R / Q(P, 2), & \text{если } R \text{ задано в НД на метод испытаний} \end{cases}$$

$Q(P, m)$  – коэффициент, зависящий от числа результатов испытаний  $m$  и доверительной вероятности  $P$ ;

$\sigma(\Delta)$  – среднеквадратическое отклонение воспроизводимости результатов испытаний, установленное в НД на метод испытаний;

$R$  – норматив (предел) воспроизводимости, установленный в НД на метод испытаний;

При  $P = 0,95$ :

$$m = 2 \cdot Q(P, m) = 2,77;$$

$$m = 3 \cdot Q(P, m) = 3,31;$$

$$m = 4 \cdot Q(P, m) = 3,63.$$

Если условие по воспроизводимости результатов не выполняется, то рассматривают возможность привлечения к эксперименту референтной лаборатории.

Вариант 2. Вторая схема по воспроизводимости предполагает последовательное сравнение результатов двух лабораторий.

Воспроизводимость результатов испытаний в лабораториях – участницах МСИ признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$|X_1 - X_2| \leq R, \quad (57)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  – результаты испытаний ОК в 1-й и 2-й, соответственно, лабораториях;

$R$  – норматив (предел) воспроизводимости, установленный в НД на метод испытаний.

### Контрольные вопросы

1. Опишите суть основных способов контроля стабильности результатов измерений в химических лабораториях.
2. При каких условиях целесообразно строить контрольные карты Шухарта для контроля стабильности результатов анализа?
3. Чем обусловлена необходимость построения контрольных карт кумулятивных сумм?
4. Каким образом можно продлить срок годности реактивов в лаборатории?
5. Опишите суть и схемы проведения межлабораторных сличительных испытаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2т: Пер. с англ./Под ред. Р. Кельнера, Ж.М. Мерме, М. Отто, М. Видмера – М.: «Мир»: ООО «Издательство АСТ» Б 2004.
2. МИ 2427-97 «ГСИ. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях».
3. ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».
4. ГОСТ 8.315-97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения».
5. РМГ 60-2003 «ГСИ. Аттестованные смеси. Общие положения. Порядок разработки и аттестации».
6. ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».
7. Федеральный закон от 27 декабря 2002 г. N 184-ФЗ «О техническом регулировании».
8. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
9. ГОСТ Р 51000.4-2008 «Общие требования к аккредитации испытательных лабораторий».
10. 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»
11. Окрепилов В.В. Стандартизация и метрология в нанотехнологиях. – СПб.: Наука, 2008. – 263 с.
12. РД 50-674-88 «Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения».
13. ГОСТ Р 51232-98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества».
14. ГОСТ Р 51672-2000 «Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения».
15. ПР 50.2.009-94 «ГСИ. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений».
16. ПР 50.2.104-09 «ГСИ. Порядок проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа».
17. ПР 50.2.105-08 «ГСИ. Порядок утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений».

18. ПР 50.2.106-09 «ГСИ. Порядок выдачи свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, установления и изменения срока действия указанных свидетельств и интервала между поверками средств измерений»
19. ПР 50.2.006–94 «Правила по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения поверки средств измерения».
20. ПР 50.2.016-94 «ГСИ. Требования к выполнению калибровочных работ».
21. ПР 50.2.017-95 «ГСИ. Положение о Российской системе калибровки».
22. ГОСТ Р 8.568-97. «ГСИ. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения».
23. ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения»
24. Захарова Э.А. Вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. – Томск: Изд-во ТПУ, 1998. – 41 с.
25. Электроаналитические методы: теория и практика: пер.с англ./ А. Бонд и др.; под. ред. Ф. Шольца. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 326 с.
26. Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. – Казань: Изд-во КазГУ, 1986. – 288 с.
27. Отто М. Современные методы аналитической химии: пер. с нем. – М.: Техносфера, 2008. – 543 с.
28. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – СПб.: Лань, 2007. – 496 с.
29. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2007. – 384 с.
30. Дубова Н.М., Гиндуллина Т.М., Сутягина Г.Н., Короткова Е.И. Физико-химические методы анализа: учебное пособие для студентов ЦДО ТПУ. – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – 123 с.
31. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».
32. 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».
33. ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений».
34. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений».

35. ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений».
36. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».
37. Руководство по выражению неопределенности измерения. Перевод с английского под редакцией В.А. Слаева. – ВНИИМ. – С-Пб, 1999. – 185 с.
38. РМГ 43-2001 «ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».
39. РМГ 61 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки»
40. ГОСТ 8.207-76 «ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений».
41. РМГ 62-2003 «ГСИ. Обеспечение эффективности измерений при управлении технологическими процессами. Оценивание погрешности измерений при ограниченной исходной информации»
42. РМГ 63-2003 «ГСИ. Обеспечение эффективности измерений при управлении технологическими процессами. Метрологическая экспертиза технической документации».
43. РМГ 76 «ГСИ. Контроль качества результатов количественного химического анализа»
44. Р 50.2.060-2008 «ГСИ. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории».
45. МИ 1317-2004 «Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления».
46. Рекомендация. Испытательные лаборатории, осуществляющие контроль качества нефти при приемо-сдаточных операциях. Основные требования. Утверждены Первым вице-президентом ОАО «АК «Транснефть». – М., 2003.
47. Терещенко А.Г. Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы: учебное пособие / А.Г. Терещенко, Н.П. Пикула, Т.В. Толстихина. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 210 с.
48. Руководство по качеству аккредитованной научно-исследовательской лаборатории Томского политехнического университета. – Томск, 2006. – 74 с.

49. Раздаточный материал к лекциям по контролю качества результатов анализа. – Екатеринбург: УНИИМ, 2002.
50. ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта».
51. РМГ 59-2003 «Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений».
52. Р 50.4.006-2002 «Межлабораторные сравнительные испытания при аккредитации и инспекционном контроле испытательной лаборатории. Методика и порядок проведения».



Учебное издание

ПИКУЛА Нина Павловна  
БАКИБАЕВ Абдигали Абдиманатович  
СЛЕПЧЕНКО Галина Борисовна

## МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Учебное пособие

Научный редактор *доктор химических наук,*  
*профессор А.А. Бакибаев*  
Редактор *Н.П. Пикула*  
Компьютерная верстка *Т.И. Щукина*  
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 04.12.2012. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 12,56. Уч.-изд. л. 11,36.  
Заказ 1413-12. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО



ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)