

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Лабораторный совет Госсанэпидслужбы
Федеральный центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора
Кафедра социальной гигиены и организации санэпидслужбы с курсом основ
лабораторного дела МПФ ППО ММА им.И.М.Сеченова
Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Тюменской
области

Госстандарт России

Уральский научно-исследовательский институт метрологии

Характеристики погрешности и нормативы их оперативного
контроля для методик выполнения измерений показателей
состава и физико-химических свойств объектов санитарно-
гигиенического контроля

Методическое пособие

Второе издание

Москва, 2000 г.

1. Методическое пособие разработано:
Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России и кафедрой социальной гигиены и организации санэпидслужбы с курсом основ лабораторного дела МПФ ППО ММА им.И.М.Сеченова (д.м.н. Беляев Е.Н., д.м.н. Подунова Л.Г., к.м.н. Скачков В.Б., Азевич З.Ф., к.б.н. Азевич А.А.), Центром госсанэпиднадзора в Тюменской области (Устожанин Ю.В., Болотова В.А.), УНИИМ Госстандарта России (к.т.н. Панева В.И., Пономарева О.Б., Захарова Т.Н.).
2. Подготовлено к утверждению: Азевич З.Ф., к.б.н. Азевич А.А.
3. Рассмотрено, одобрено и утверждено Лабораторным советом Госсанэпидслужбы Минздрава России
4. Введено взамен: Методического пособия "Характеристики погрешностей методик выполнения измерений и нормативы оперативного контроля", утвержденного Лабораторным Советом Госсанэпидслужбы Минздрава России (Протокол от 20.01.98 г.) в части объектов: атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, закрытых помещений, вода питьевая и источников питьевого водоснабжения

Пособие предназначено для оказания методической помощи санитарно-гигиеническим (аналитическим) лабораториям в организации и проведении работ по контролю качества результатов измерений, получаемых учреждениями госсанэпидслужбы Российской Федерации, ведомственными санэпидслужбами, а также организациями, предприятиями или иными субъектами, осуществляющими производственный контроль атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, закрытых помещений, воды питьевой и источников питьевого водоснабжения с использованием методик выполнения измерений

Министерство здравоохранения Российской Федерации
Лабораторный совет Госсанэпидслужбы
Федеральный центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора
Кафедра социальной гигиены и организации санэпидслужбы с курсом основ
лабораторного дела МПФ ППО ММА им.И.М.Сеченова
Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Тюменской
области

Госстандарт России
Уральский научно-исследовательский институт метрологии

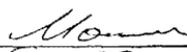
СОГЛАСОВАНО

Начальник Управления метрологии
Госстандарта России


Лахов В.М.
" 5 " июля. 2000 г.

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель департамента гос-
санэпиднадзора Минздрава России,
заместитель главного государст-
венного санитарного врача России


Монисов А.А.
" 5 " 07 2000 г.

**Характеристики погрешности и нормативы их оператив-
ного контроля для методик выполнения измерений пока-
зателей состава и физико-химических свойств объектов
санитарно-гигиенического контроля**

Методическое пособие

Второе издание

Москва, 2000 г.

Содержание

1 Введение	1
2 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля для объектов: вода питьевая, вода источников водоснабжения	3
3 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля для объектов: воздух рабочей зоны, атмосферный воздух и воздух закрытых помещений	14
Приложение А Варианты установления расчетных значений характеристик погрешности (ее составляющих) для методик выполнения измерений (для $P = 0,95$)	21

ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» установил единые требования к методикам выполнения измерений (МВИ), их разработке, аттестации, стандартизации, контролю качества результатов измерений.

К сожалению, большое число МВИ, используемых в настоящее время для контроля состава питьевой воды, воды источников водоснабжения, воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха и воздуха закрытых помещений, не соответствуют требованиям ГОСТ Р 8.563-96. В большинстве методик наблюдается:

- отсутствие норм погрешности измерений либо характеристик погрешностей, гарантирующих при применении методик анализа;
- некорректность способов оценивания характеристик погрешностей, устанавливаемых в документах на МВИ (на основе непредставительных выборок, по данным оценивания лишь сходимости, в лучшем случае воспроизводимости измерений и т.д.);
- несоответствие форм представления результатов измерений и характеристик их погрешности требованиям МИ 1317-86;
- отсутствие в методиках алгоритма контроля точности либо, при его регламентации, назначение лишь нормативов контроля сходимости, иногда - воспроизводимости.

Подобное состояние метрологического уровня методик не позволяет лабораториям внедрять процедуры контроля качества результатов измерений, обеспечивать выдачу протоколов измерений с указанием характеристик погрешности результатов измерений, по сути лишает лабораторию возможности обеспечения гарантии качества получаемых результатов измерений.

Учитывая, что стопроцентный охват методик процедурой аттестации связан с финансовыми затратами, трудностью кадрового обеспечения, возникает необходимость разработки приемов, обеспечивающих гарантию качества результатов анализа, получаемых в лабораториях по неаттестованным МВИ - установления для неаттестованных МВИ расчетных значений характеристик погрешности результатов измерений (на основе информации о метрологических характеристиках методик, содержащейся в документах на МВИ). Предлагаемые расчетные значения подлежат обязательной проверке путем внедрения в практику работ лаборатории процедур контроля точности результатов измерений с нормативами контроля, взаимовязанными с расчетными значениями характеристик погрешности. Лишь при соблюдении нормативов контроля расчетные значения характеристик погрешности могут быть рекомендованы в лаборатории в качестве приписанных характеристик погрешности результатов измерений. Ответственность за гарантию получения результатов измерений с расчетными значениями характеристик погрешности полностью возлагается на лабораторию.

Настоящее методическое пособие призвано помочь пользователям неаттестованных методик обеспечивать гарантию качества получаемых результатов анализа.

В пособии приведены установленные расчетным путем (на основе информации о метрологических характеристиках, приведенной в нормативных документах на МВИ) значения характеристики погрешности (и ее составляющих) результатов измерений, получаемых по МВИ, а также нормативы их оперативного контроля.

Нормативы оперативного контроля рассчитаны в соответствии с алгоритмами контроля, приведенными в МИ 2335-95 «Рекомендация. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», разработчиком которых является УНИИМ.

Информацию об имеющихся государственных стандартных образцах (ГСО), которые можно использовать при проведении внутрилабораторного контроля точности результатов измерений, можно получить в компьютерном банке данных, который ведет Главный центр Государственной службы стандартных образцов - УНИИМ*, либо в ежегодно издаваемых выпусках «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов, допущенные к выпуску и применению в Российской Федерации», распространяемых ООО «ОРМЕТ»[†].

При использовании пособия необходимо обращать внимание на следующее:

1. Установленные в методическом пособии значения характеристик погрешности и нормативов контроля носят рекомендательный характер;
2. Результатам измерений, получаемым в соответствии с МВИ, можно приписывать значения погрешности, приведенные в настоящем пособии, только после получения положительных результатов внутрилабораторного оперативного контроля, проводимого с использованием нормативов, установленных в пособии, а также внутрилабораторного контроля с использованием метода проверки статистической подконтрольности процедуры проведения анализа на основе нормативов, рассчитанных с использованием приведенных в пособии расчетных значений характеристик погрешности и ее составляющих**;
3. При получении неудовлетворительных результатов контроля характеристики погрешности, приведенные в настоящем пособии не, отражают реальной точности получаемых результатов измерений и не могут быть приписаны получаемым по МВИ результатам, в этом случае методика должна быть включена в перечень МВИ, подлежащих первоочередной аттестации.
4. Установление в соответствии с настоящим пособием характеристик погрешности результатов измерений не отменяет аттестацию МВИ. Установленные значения характеристик погрешности результатов измерений могут использоваться в лаборатории до пересмотра и аттестации используемых методик.

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

ООО «ОРМЕТ», 620219, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

** Алгоритмы внутрилабораторного контроля и способы расчета нормативов контроля приведены в МИ 2335-95.

2 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля
для объектов: вода питьевая, вода источников водоснабжения

№ п/п	Показатель	НД, регламентирующие методики анализа								Примечание
		Шифр (наименование) НД на МВИ	Метод анализа	Диапазон определения, мг/дм ³	Характеристики			Нормативы оперативного контроля ^{А)}		
					Погрешности, Δ (δ) (P=0,95)	Случайной составляющей погрешности, σ(Δ) (σ(δ)) (P=0,95)	Систематической составляющей погрешности, Δ _с (δ _с) (P=0,95)	Норматив оперативного контроля сходимости d (d _{отн}) (P=0,95, n=2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D (D _{отн}) (P=0,95, m=2)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>1. Обобщенные показатели</i>										
1	Водородный показатель	Инструкция к рН-метру	Потенциометрический	(0-14) ед. рН	0,1 ⁴⁾ ед. рН	0.05 ед.рН	Не зн.	0,1 ед.рН	0,14 ед.рН	При использовании рН-метра с погрешностью, меньшей, чем указано в графе 6, за характеристику погрешности принимают погрешность используемого прибора
2	Сухой остаток (общая минерализация)	ГОСТ 18164-72	Гравиметрический	150-500 св. 500	7,1 ²⁾ мг/дм ³ 1,4 ²⁾ %	3,6 мг/дм ³ 0,7 %	Не зн. Не зн.	7,1 мг/дм ³ 1,4 %	10 мг/дм ³ 2,0 %	Нижняя граница диапазона определения рассчитана исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норм погрешности по ГОСТ 27384-87

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	Жесткость об- щая	ГОСТ 4151-72	Титримет- рический	...-5,0 св.5,0-...(1) ммоль/дм ³	1,4 ²⁾ ** %	0,7 %	Не зн	1,4 %	2,0 %	Нижняя граница диапазона опреде- ления может быть установлена исходя из возможности метода и исполь- зуемых средств из- мерений
4	Окисляе- мость перман- ганатная	Указания по внедрению ГОСТ 2761-84 «Источники централизо- ванного хозяй- ственно- питьевого во- доснабжения»	Титримет- рический	...-10 св.10-100 (1)	50 ¹⁾ %	25 %	Не зн.	50 %	69 %	Нижняя граница диапазона опреде- ления может быть установлена исходя из возможности метода и исполь- зуемых средств из- мерений
<i>2. Неорганические вещества</i>										
5	Аммо- ний-ион	ГОСТ 4192-82	Фотомет- рический	0,1-3,0 св.3,0-...(1) (NH ₄)	10 ¹⁾ ** %	5,1 %	Не зн.	10 %	14 %	
6	Алюми- ний	ГОСТ 18165-89	Фотомет- рический	0,04-0,2 0,2-0,56 св.0,56- ...(1)	50 % 20 %	25 % 10 %	Не зн. Не зн.	70 % 28 %	70 % 28 %	Значения характери- стики погрешности и ее составляющих ус- тановлены исходя из приведенных в мето- дике значений СКО погрешности $\sigma(\delta)$ и информации о незна- чимости Δ_c

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7	Бериллий	ГОСТ 18294-89	Флуориметрический	0,00005-0,0001 0,0001-0,0004	66 ³⁾ % 41 ³⁾ %	29 % 18 %	27 % 17 %	30 % 30 %	80 % 50 %	Значение характеристики случайной составляющей погрешности установлено исходя из приведенного в методике условия: $D = \Delta_{\text{н}}$. Значение характеристики систематической составляющей погрешности найдено из условия $\Delta_{\text{с}} = 1/3 \cdot \Delta_{\text{н}}$
8	Железо	ГОСТ 4011-72	Фотометрический с сульфосалициловой кислотой	0,1-0,3 Св.0,3-1,0 Св.1,0-2,0 Св.2,0-... (I)	20 ¹⁾ ** % 20 ⁴⁾ * % 15 ⁴⁾ * %	10 % 10 % 7,7 %	Не зн. Не зн. Не зн.	25 % 20 % 15 %	28 % 28 % 21 %	При установлении расчетного значения характеристики погрешности в диапазоне 0,1-0,3 мг/дм ³ коэффициент ξ принят равным 1,1 исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норм погрешности по ГОСТ 27384-87 При установлении расчетного значения характеристики погрешности в диапазоне 0,05-0,3 мг/дм ³ коэффициент ξ принят равным 1,1 исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норм погрешности по ГОСТ 27384-87
			Фотометрический с о-фенантролином	0,05-0,3 Св.0,3-1,0 Св.1,0-2,0 Св.2,0-... (I)	20 ¹⁾ ** % 20 ⁴⁾ * % 15 ⁴⁾ * %	10 % 10 % 7,7 %	Не зн. Не зн. Не зн.	25 % 20 % 15 %	28 % 28 % 21 %	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			Фотометрический с 2,2-дипиридином	0,05-0,3	20 ¹⁾ ** %	10 %	Не зн.	25 %	28 %	При установлении расчетного значения характеристики погрешности в диапазоне 0,05-0,3 мг/дм ³ коэффициент ξ принят равным 1,1 исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норм погрешности по ГОСТ 27384-87
				Св.0,3-1,0	20 ⁴⁾ * %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	
				Св.1,0-2,0 Св.2,0-... (1)	15 ⁴⁾ * %	7,7 %	Не зн.	15 %	21 %	
9	Марганец	ГОСТ 4974-72	Фотометрический Вариант А	0,01-0,05 0,05-0,2	50 ⁴⁾ % 25 ⁴⁾ %	25 % 13 %	Не зн. Не зн.	50 % 25 %	70 % 35 %	
			Фотометрический Вариант Б	0,01-0,05 0,05-1,0	50 ⁴⁾ % 25 ⁴⁾ %	25 % 13 %	Не зн. Не зн.	50 % 25 %	70 % 35 %	
			Фотометрический Вариант В	св.1,0-... (1) Св.0,01	11 ²⁾ %	5,4 %	Не зн.	11 %	15 %	
10	Медь	ГОСТ 4388-72	Фотометрический с диэтилдитиокарбаматом Na	0,02-0,5 св.0,5-... (1)	25 ³⁾ %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			Фотометрический с диэтилдигтиокарбаматом Рb	0,002-0,06 св.0,06-... (1)	25 ³⁾ %	13 %	Не зн.	25 %	35 %	
			Фотометрический с пикрами-нэпсилон	0,1-1,2	5 ⁵⁾ %	2,6 %	Не зн.	5 %	7 %	
11	Молибден	ГОСТ 18308-72	Фотометрический с роданидом	0,01-0,16	18 ²⁾ %	9,0 %	Не зн.	18 %	25 %	
			Визуально-колориметрический с роданидом	0,0025-0,06 св.0,06-... (1)	18 ²⁾ %	9,0 %	Не зн.	18 %	25 %	
12	Мышьяк	ГОСТ 4152-81	Фотометрический	0,01-0,04 св. 0,04-0,06 св.0,06-0,1	35 % 20 % 12 %	18 % 10 % 6 %	Не зн. Не зн. Не зн.	50 % 28 % 16 %	50 % 28 % 16 %	Значения характеристики погрешности и ее составляющих установлены исходя из приведенных в методике значений СКО погрешности $\sigma(\delta)$ и информации о незначимости Δ_c

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
13	Нитраты	ГОСТ 18826-73	Фотометрический с фенолди-сульфо-кислотой	0,1-5,0 св.5,0-6,0 св.6,0-60 (1) (N)	0,07 ²¹⁾ мг/дм ³ 0,35 ²²⁾ мг/дм ³	0,036 мг/дм ³ 0,18 мг/дм ³	Не зн. Не зн.	0,07 мг/дм ³ 0,35 мг/дм ³	0,1 мг/дм ³ 0,5 мг/дм ³	
			Фотометрический с салицило-вокислым натрием	0,5-0,7 св.0,7-10,0 (N)	20 ⁴⁾ % 15 ⁴⁾ %	10 % 7,7 %	Не зн. Не зн.	20 % 15 %	28 % 21 %	
14	Нитриты	ГОСТ 4192-82	Фотометрический	0,003-0,3 св.0,3-...(1)	10 ¹⁾ ** %	5 %	Не зн.	10 %	14 %	
15	Свинец	ГОСТ 18293-72	Фотометрический	0,0005-0,01 св.0,01-0,05	0,0018 ²⁾ мг/дм ³ 18 ²⁾ %	0,0009 мг/дм ³ 9,0 %	Не зн. Не зн.	0,0018 мг/дм ³ 18 %	0,0025 мг/дм ³ 25 %	
			Полярно-графический	0,01-0,1	7,1 ²⁾ %	3,6 %	Не зн.	7,1 %	10 %	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
16	Сульфаты	ГОСТ 4389-72	Гравиметрический	10-100	20 ⁴⁾ * %	10 %	Не зн.	20 %	28 %	<p>Нижняя граница диапазона определения рассчитана исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норм погрешности по ГОСТ 27384-87</p> <p>Значения характеристики погрешности и ее составляющих, а также нормативов контроля для промежуточных содержаний рассчитывают методом линейной интерполяции</p> <p>Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности концентрирования пробы</p>		
				Св.100-300	15 ⁴⁾ * %	7,7 %	Не зн.	15 %	21 %			
				Св.300-... (1)								
				Титриметрический	8-300							
					Св.300							
			Турбидиметрический	8	2,1 ²⁾ мг/дм ³	1,1 мг/дм ³	Не зн.	2,1 мг/дм ³	3 мг/дм ³			
				25	3,6 ²⁾ мг/дм ³	1,8 мг/дм ³	Не зн.	3,6 мг/дм ³	5 мг/дм ³			
				300	7,1 ²⁾ мг/дм ³	3,6 мг/дм ³	Не зн.	7,1 мг/дм ³	10 мг/дм ³			
				Св.300	2,1 ²⁾ * %	1,1 %	Не зн.	2,1 %	3 %			
				...-1 (2)	50 ⁷⁾ %	26 %	Не зн.	50 %	70 %			
	1-2 (2)	25 ⁴⁾ %	13 %	Не зн.	25 %	35 %						
	Св.2-10	25 ⁴⁾ %	13 %	Не зн.	25 %	35 %						
	Св.10-25	20 ⁴⁾ %	10 %	Не зн.	20 %	28 %						
17	Стронций	ГОСТ 23950-88	Эмиссионный пламенно-фотометрический	0,5-5,0	20 ³⁾ %	10 %	Не зн.	20 %	28 %			
				Св.5,0-10	10 ³⁾ %	5 %	Не зн.	10 %	14 %			
				Св.10-... (1)								

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
18	Фториды	ГОСТ 4386-86	Фотометрический Вариант А	0,05-0,2 Св.0,2-1,0 Св.1,0-... ⁽¹⁾	13 *** % 3,1 *** %	6,6 % 1,6 %	Не зн. Не зн.	21 % 5 %	30 % 7 %	
			Фотометрический вариант Б	0,04-0,60 Св.0,60... ⁽¹⁾	4,5 *** %	2,3 %	Не зн.	7,1 %	10 %	
			Потенциометрический	0,1-0,2 Св.0,2-0,5 Св.0,5-190	13 *** % 6,7 *** % 3,1 *** %	6,6 % 3,4 % 1,6 %	Не зн. Не зн. Не зн.	21 % 11 % 5 %	30 % 15 % 7 %	
19	Хлориды	ГОСТ 4245-72	Титриметрический аргентометрический	10-20 Св.20-200 Св.200	10 ⁴⁾ % 1,4 ²⁾ ** мг/дм ³ 1,4 ²⁾ *** %	5 % 0,7 мг/дм ³ 0,7 %	Не зн. Не зн. Не зн.	10 % 1,4 мг/дм ³ 1,4 %	14 % 2,0 мг/дм ³ 2,0 %	
			Титриметрический ртутиметрический	2-10 Св.10-... ⁽¹⁾	0,5 ⁶⁾ мг/дм ³	0,18 мг/дм ³	0,35 мг/дм ³	0,36 мг/дм ³	0,5 мг/дм ³	Нижняя граница диапазона определения рассчитана исходя из необходимости обеспечения соответствия расчетного значения характеристики погрешности в любой точке диапазона норме погрешности по ГОСТ 27384-87

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20	Цинк	ГОСТ 18293-72	Фотометрический Полярографический	...-0,005 (2) Св.0,005-0,02 Св.0,02-0,5 Св.0,5-... (1)	50 ⁴⁾ % 0,004 ²⁾ мг/дм ³ 18 ²⁾ % 0,1-1,0	26 % 0,002 мг/дм ³ 9,0 % 3,6 %	Не зн. Не зн. Не зн. Не зн.	50 % 0,004 мг/дм ³ 18 % 7,1 %	70 % 0,005 мг/дм ³ 25 % 10 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности концентрирования пробы
3. Вещества, поступающие в воду и образующиеся в воде в процессе обработки										
21	Хлор остаточный	ГОСТ 18190-72	Титриметрический	...-0,3 (2) Св.0,3-35	50 ⁷⁾ % 50 ⁷⁾ %	26 % 26 %	Не зн. Не зн.	50 % 50 %	70 % 70 %	Нижняя граница диапазона определения может быть установлена исходя из возможности метода и используемых средств измерений
22	Озон остаточный	ГОСТ 18301-72	Титриметрический	0,05-1,2	50 ⁷⁾ %	26 %	Не зн.	50 %	70 %	
23	Полиакриламид	ГОСТ 19355-85	Адсорбционно-фотометрический	0,5-1,0 Св.1,0-3,0	25 ⁵⁾ % 25 ⁵⁾ %	13 % 13 %	Не зн. Не зн.	25 % 36 %	36 % 36 %	
24	Полифосфаты	ГОСТ 18309-72	Фотометрический	0,01-0,07 Св.0,07-0,4 Св.0,4-... (1)	0,007 ²⁾ мг/дм ³ 11 ²⁾ %	0,004 мг/дм ³ 5,4 %	Не зн. Не зн.	0,007 мг/дм ³ 11 %	0,01 мг/дм ³ 15 %	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4. Органолептические показатели										
25	Цветность	ГОСТ 3351-74	Фотометрический	1°-10° 10°-70° 70°-...(1)	50 ⁽¹⁾ % 10 ⁽¹⁾ %	26 % 5 %	Не зн. Не зн.	50 % 10 %	70 % 14 %	
26	Мутность	ГОСТ 3351-74	Фотометрический	0,5-5,0	10 ⁽¹⁾ %	5 %	Не зн.	10 %	14 %	

1. ^{1) ..7)} – номер варианта расчета характеристик погрешности и ее составляющих в соответствии с приложением 1

2. А) Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений для доверительной вероятности $P = 0,90$ рассчитывают по формулам

$K = 0,84 \Delta$ - при использовании образцов для контроля (ГСО состава растворов, аттестованных смесей),

$K_d = 0,84 \sqrt{(\Delta_{\bar{x}})^2 + (\Delta_x)^2}$ - при использовании метода добавок,

где Δ - характеристика погрешности, соответствующая аттестованному значению анализируемого компонента в образце для контроля

$\Delta_{\bar{x}}$ (Δ_x) – характеристика погрешности, соответствующая содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе) соответственно

3. (1) – диапазон определения обеспечивается процедурой разбавления, предусмотренной методикой. При этом значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих, а также соответствующие нормативы контроля рассчитывают с учетом погрешности, установленной для диапазона, предшествующего диапазону разбавления, и погрешности разбавления (при ее значимости)

4. (2) – диапазон определения обеспечивается процедурой концентрирования, предусмотренной методикой. При этом за значение характеристики погрешности принято значение нормы погрешности, приведенное в ГОСТ 27384-87. При отсутствии нормы погрешности значение характеристики погрешности принято равным 50 %.

5. *- значения характеристик погрешности, приведенные в НД на МВИ, не могут быть обеспечены методикой. За значение характеристики погрешности принято приведенное в ГОСТ 27384-87 значение нормы погрешности. При отсутствии нормы погрешности значение характеристики погрешности принято равным 50 %.

6. ** - значения характеристик погрешности и ее составляющих, приведенные в НД на МВИ, не взаимосвязаны с нормативами контроля. Значения характеристик погрешности установлены на основе нормативов контроля, приведенных в НД на МВИ
7. *** - значения характеристик погрешности рассчитаны на основе приведенного в НД на МВИ значения допускаемой величины относительной погрешности определения величины добавки при условии, что содержание добавки находится в том же диапазоне, что и содержание компонента в анализируемой пробе.

**3 Характеристики погрешности МВИ и нормативы оперативного контроля
для объектов: воздух рабочей зоны, атмосферный воздух и воздух закрытых помещений**

№ п/п	Показатель	НД, регламентирующие методики анализа									Примечание
		Шифр (наименование) НД на МВИ	Метод анализа	Диапазон определе- ния, мг/м ³	Характеристики			Нормативы оперативного контроля			
					Погрешно- сти, δ , % (P=0,95)	Случай- ной со- став- ляющей погреш- ности, $\sigma(\delta)$, % (P=0,95)	Систе- матиче- ской со- став- ляющей погреш- ности, δ_c , % (P=0,95)	Норма- тив опе- ратив- ного контро- ля вос- произ- води- мости* D _{отн} , % (P=0,95, n=2)	Норматив опера- тивного контро- ля точности, % (P = 0,90)		
									С ис- поль- зова- нием ГСО ПГС** К, %	С ис- поль- зова- нием ГСО состава раство- ров*** К', %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 Объект: воздух рабочей зоны											
1.1	Марганец в сва- рочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотомет- рический	0,05-1,25	20 ³⁾	10	Не зн.	28		15	
1.2	Железо в сва- рочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотомет- рический	1,5-15,0	20 ³⁾	10	Не зн.	28		15	
1.3	Оксид азота в сварочном аэро- золе	МУ № 4945-88	Фотомет- рический	0,65-27,0	25 ³⁾	13	Не зн.	35	21	19	
1.4	Диоксид азота в сварочном аэро- золе	МУ № 4945-88	Фотомет- рический	1,0-42,0	25 ³⁾	13	Не зн.	35	21	19	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.5	Озон в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,05-1,30	15 ³⁾	7,7	Не зн.	28		9,4	
1.6	Никель в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,025-1,25	20 ³⁾	10	Не зн.	28		15	
1.7	Ацетон	МУ № 4168-86	Газохроматографический	5,0-50,0	25 ³⁾	13	Не зн.	35	21	19	
1.8	Серная кислота	МУ № 1641-77	Турбидиметрический	0,5-8,0	25 ⁴⁾	13	Не зн.	35		19	
1.9	Хлор	МУ № 1644-77	Фотометрический	0,1-10,0	25 ⁴⁾	13	Не зн.	35		19	
1.10	Сернистый ангидрид	МУ № 1642-77	Нефелометрический	3,0-30,0	25 ⁴⁾	13	Не зн.	35		19	
1.11	Оксид цинка в сварочном аэрозоле	МУ № 4954-88	Фотометрический	0,25-10,0	25 ³⁾	13	Не зн.	35		19	
1.12	Аэрозоль промышленных масел	МУ № 5836-90	Нефелометрический	2,5-25,0	25 ³⁾	13	Не зн.	35		19	
1.13	Сероводород	МУ № 5853-90	Фотометрический	5,0-50,0	25 ³⁾	13	Не зн.	35		19	
1.14	Хлористый водород	МУ № 1645-77	Фотометрический	3,0-30,0	25	13	Не зн.	35		19	
1.15	Оксид хрома (III) в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,5-9,5	25 ³⁾	13	Не зн.	35		19	
1.16	Оксид хрома (VI) в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,003-0,060	10 ³⁾	5,1	Не зн.	14		7,3	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.17	Уксусная кислота	МУ № 4592-88	Фотометрический	2,5-25,5	10 ³)	5,1	Не зн.	14		7,3	
1.18	Фенол	МУ № 1461-76	Фотометрический	0,12-6,00	25 ⁴)	13	Не зн.	35		19	
1.19	Едкие щелочи	МУ № 5937-91	Фотометрический	0,20-3,50	25 ³)	13	Не зн.	35		19	
1.20	Формальдегид	МУ № 4524-87	Фотометрический	0,25-3,00	6 ⁵)	3,1	Не зн.	8,5		2,8	
1.21	Фтористый водород	МУ № 2246-80	Фотометрический	0,003-1,6	10 ³)	5,1	Не зн.	14		7,3	
1.22	Свинец в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	0,005-0,12	25 ³)	13	Не зн.	35		19	
1.23	Ртуть	МУК 4.1.005-94	Метод беспламенной абсорбции	0.0001-0,1	25 ³)	13	Не зн.	35			
1.24	Метан, этан, пропан, бутан	МУ 3119-84	Газохроматографический	0,1-1000	20 ³)	10	Не зн.	28	17	15	
1.25	Диоксид кремния в сварочном аэрозоле	МУ № 4945-88	Фотометрический	0,5-12,5	20 ³)	10	Не зн.	28		15	
1.26	Толуол, бензол, ксилол	МУ № 4168-86	Газохроматографический	5,0-50,0	25 ³)	13	Не зн.	35	21	19	
1.27	Медь в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	0,4-8,0	25 ³)	13	Не зн.	35		19	
1.28	Титан в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	6,0-62,0	25 ³)	13	Не зн.	35		19	
1.29	Вольфрам в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	1,3-62,0	20 ³)	10	Не зн.	28		15	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.30	Оксид ванадия в сварочном аэрозоле	МУ 4945-88	Фотометрический	0,05-1,4	10 ⁵⁾	5,1	Не зн.	14		7,3	
2 Объекты: атмосферный воздух и воздух закрытых помещений											
2.1	Фенол	РД 52.04.186-89, п.5.3.3.5	Фотометрический с паранитро-анилином	0,004-0,2	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35		19	
2.2	Формальдегид	РД 52.04.186-89, п.5.3.3.7	Фотометрический с ацетилацетоном	0,01-0,2	20 ⁵⁾	10	Не зн.	28		15	
2.3	Свинец	РД 52.04.186-89, п.5.2.5.7	Фотометрический	0,00024-0,0024	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35		19	
2.4	Диоксид азота	РД 52.04.186-89, п.5.2.1.4	Фотометрический (отбор проб в баттеры)	0,02-1,4	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35		19	
2.5	Хлор	РД 52.04.186-89, п.5.2.3.4	Фотометрический	0,012-0,3	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35		19	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.6	Оксид углерода	РД 52.04.186-89, п.6.5.2	Электрохимический с использованием газоанализатора "Палладий-3"	0-3,0	0,75 ⁵⁾ мг/м ³	0,38 мг/м ³	Не зн.	-1,1 мг/м ³	-0,63 мг/м ³		За характеристику погрешности принят предел допускаемой погрешности используемого газоанализатора. Для диапазонов определения 0-3,0 и 3-10, приведенных в графе 6, значение характеристики погрешности превышает норму погрешности по ГОСТ 17.2.4.02-81
				3-10	1,50 ⁵⁾ мг/м ³	0,77 мг/м ³	Не зн.	-2,1 мг/м ³	-1,3 мг/м ³		
				10-20	2,00 ⁵⁾ мг/м ³	1,02 мг/м ³	Не зн.	-2,8 мг/м ³	-1,7 мг/м ³		
				20-30	3,30 ⁵⁾ мг/м ³	1,68 мг/м ³	Не зн.	-4,7 мг/м ³	-2,8 мг/м ³		
				30-50	5,00 ⁵⁾ мг/м ³	2,55 мг/м ³	Не зн.	-7,1 мг/м ³	-4,2 мг/м ³		
2.7	Ванадий	РД 52.04.186-89, п.5.2.5.1	Фотометрический	0,001-0,01	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35		19	
2.8	Аммиак	РД 52.04.186-89, п.5.2.1.1	Фотометрический (отбор проб в барбаты)	0,01-2,5	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35		19	
2.9	Ацетон	РД 52.04.186-89, прил.1, п.5.3.3	Газохроматографический	0,16=3,5	25 ⁵⁾	13	Не зн.	35	21	19	
2.10	Бензол	РД 52.04.186-89, п.5.3.5.1	Газохроматографический	0,02-5,0	20 ⁵⁾	10	Не зн.	28	17	15	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.11	Ксилол	РД 52.04.186-89, п.5.3.5.1	Газохроматографический	0,02-5,0	20 ³⁾	10	Не зн.	28	17	15	
2.12	Толуол	РД 52.04.186-89, п.5.3.5.1	Газохроматографический	0,02-5,0	20 ³⁾	10	Не зн.	28	17	15	
2.13	Ртуть	МУК 4.1.005-94	Метод беспламенной абсорбции	0,0001-0,1	25 ³⁾	13	Не зн.	35			
		РД 52.04.186-89, п.5.2.5.6	Метод беспламенной абсорбции	0,00016-0,016	20 ³⁾	10	Не зн.	28		19	

1. ^{4), 5)} - номер варианта расчета характеристики погрешности и ее составляющих в соответствии с Приложением 1.

2.* Нормативы оперативного контроля воспроизводимости результатов измерений (D) установлены для случая одновременного использования двух газоанализаторов или одновременного отбора проб двумя аспираторами, сориентированными в одну точку;

3.** Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений для случая использования ГСО поверочных газовых смесей (ГСО ПГС) рассчитывают по формуле

$$K = 0,84 \delta, \text{ где}$$

δ - характеристика относительной погрешности, соответствующая содержанию компонента в образце для контроля,

4.*** Нормативы оперативного контроля точности результатов измерений, получаемых по методике за исключением стадии пробоотбора, рассчитывают по формуле

$$K' = 0,84 \sqrt{\delta^2 - \delta_{по}^2}, \text{ где}$$

δ - характеристика относительной погрешности, соответствующая содержанию компонента в образце для контроля,

$\delta_{по}$ - погрешность пробоотбора;

$$\delta_{по} = \sqrt{\delta_v^2 + \delta_{погр}^2}$$

δ_1 - погрешность измерения отобранного для анализа объема воздуха.

$\delta_{\text{полн}}$ - погрешность измерения, связанная с неполнотой поглощения анализируемого вещества поглотителем.

при этом оперативный контроль точности проводят путем введения ГСО состава растворов на поглотитель (жидкий или твердый сорбент, аэрозольный фильтр).

Приведенные в табл. 2.3 значения нормативов контроля точности K' рассчитаны для частных случаев

а) для МВИ с погрешностью 15-20 %

$$\delta_{\text{по}} = 10 \%$$

б) для МВИ с погрешностью менее 15 %

$$\delta_{\text{по}} = 10 \%$$

с учетом того, что в этом случае погрешность пробоотбора не должна превышать 5 %.

Приведенные в разделах 3 и 4 значения нормативов контроля точности K' рассчитаны исходя из условия:

$\delta_{\text{по}}$ составляет 10 % для методик выполнения измерений с погрешностью 15-25 %;

$\delta_{\text{по}}$ составляет 5 % для методик выполнения измерений с погрешностью менее 15 %.

При других условиях пробоотбора нормативы контроля точности должны быть рассчитаны для каждого случая.

Приложение А

ВАРИАНТЫ УСТАНОВЛЕНИЯ РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ (ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ) ДЛЯ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ (для P = 0,95)

№ варианта	Приведено в НД	Принятые предположения	Способ расчета
1	2	3	4
1	d	установлено ξ , Δ_c - незначимо	$\sigma_{\alpha}(\overset{\circ}{\Delta}) = d / Q(P, n)$ $\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) = \xi \cdot \sigma_{\alpha}(\overset{\circ}{\Delta})$ $\Delta = 1,96 \sigma(\overset{\circ}{\Delta})$
2	D	Δ_c - незначимо	$\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) = D / 2,77$ $\Delta = 1,96 \sigma(\overset{\circ}{\Delta})$
3	$\sigma(\overset{\circ}{\Delta}), \Delta_c$		$\Delta = 2 \sqrt{\sigma(\overset{\circ}{\Delta})^2 + \frac{(\Delta_c)^2}{3}}$
4	Δ_n	Δ_c - незначимо	$\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) = \Delta_n / 1,96$ $\Delta = \Delta_n$
5	Δ (информация о структуре погрешности отсутствует)	Δ_c - незначимо	$\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) = \Delta / 1,96$
6	Δ, D	систематическая составляющая погрешности формируется за счет ее неисключенных остатков	$\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) = D / 2,77$ $\sigma(\Delta) = \Delta / 1,96$ $\sigma(\Delta_c) = \sqrt{\sigma(\Delta)^2 - \sigma(\overset{\circ}{\Delta})^2}$ $\Delta_c = 1,96 \sigma(\Delta_c)$
7	Отсутствует регламентация погрешности	$\delta_{\text{принятос}}^* = 50\%$, Δ_c - незначимо	$\delta = \delta_{\text{принятос}}$ $\sigma(\overset{\circ}{\delta}) = \delta / 1,96$
<p>$\pm \Delta$ - характеристика погрешности результатов измерений (границы симметричного относительно нуля интервала, в которых погрешность измерений находится с принятой вероятностью - интервальная оценка), $\sigma(\Delta)$ - характеристика погрешности результатов измерений (среднее квадратическое отклонение погрешности измерений - точечная оценка)</p> <p style="text-align: right;">} показатели точности;</p> <p>$\pm \Delta_c$ - характеристика систематической составляющей погрешности результатов измерений (границы симметричного относительно нуля интервала, в которых систематическая составляющая погрешности измерений находится с принятой вероятностью - интервальная оценка), $\sigma(\Delta_c)$ - характеристика систематической составляющей погрешности результатов измерений (среднее квадратическое отклонение систематической составляющей погрешности измерений - точечная оценка)</p> <p style="text-align: right;">} показатели правильности;</p>			

* Для обозначения характеристик относительной погрешности знак Δ заменяется на δ

$\sigma(\Delta)$ – характеристика случайной составляющей погрешности - показатель воспроизводимости;
 $\sigma_{сх}(\Delta)$ – характеристика составляющей случайной составляющей погрешности – показатель сходимости;
 $\Delta_н$ – допустимое значение (норма) погрешности*;
 d – норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое расхождение результатов параллельных определений);
 d' – норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое отклонение результатов параллельных определений от их среднего значения);
 D – норматив оперативного контроля воспроизводимости (допускаемое расхождение результатов анализа одной и той же пробы, полученных в условиях воспроизводимости);
 $\xi = 1,4$ - коэффициент, устанавливающий связь между характеристикой случайной составляющей погрешности и составляющей случайной составляющей погрешности;
 $Q(P, n) = 2,77$ - коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P ($P = 0,95$) и числа параллельных определений n ($n = 2$);
 P – доверительная вероятность

* - по ГОСТ 27384-87 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств" - для питьевой воды и воды источников водоснабжения;
 - по ГОСТ 12.1.005-88 "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" - для воздуха рабочей зоны;
 - по ГОСТ 17.2.4.02-81 "Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ" - для атмосферного воздуха и воздуха закрытых помещений.