СТАНДАРТ ОТРАСЛИ

Отраслевая система обеспечения единства измерений
Контроль химических реактивов

Дата введения 2014-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на реактивы отечественного и зарубежного производства с истекшим гарантийным сроком хранения.

Стандарт устанавливает процедуры проверки пригодности реактивов к применению с использованием стандартных образцов и реактивов, с неистекшим сроком хранения.

Метод проверки годности реактивов способом внутрилабораторного контроля точности измерений приведен в РМГ 59.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 3885-73 Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

РМГ 59-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений.

3 Сокращения

В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

КХА – количественный химический анализ;

НД – нормативный документ;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

СО – стандартный образец.

4 Общие положения

4.1 Контроль реактивов проводится с целью проверки их годности для количественного химического анализа (КХА) по аттестованным методикам.

4.2 Контролю подлежат реактивы, выполняющие метрологические функции, т.е. участвующие в расчетах метрологических характеристик или оказывающие влияние на метрологические характеристики методики (используемые, например, для приготовления аттестованных смесей и растворов, применяемых для построения градуировочных графиков, установления массовой концентрации растворов титрантов, контроля правильности методом добавок и т.д.). Прочие реактивы считаются пригодными к применению в соответствии с методикой КХА при положительных результатах оперативного контроля на основе воспроизведения аттестованных характеристик стандартных образцов или аттестованных смесей, при этом срок годности продлевается на половину срока хранения, указанного в НД на данный реактив.

4.3 Контролируемые реактивы должны находиться в потребительской таре, соответствующей требованиям ГОСТ 3885, в том числе имеющей этикетку, предусмотренную этим стандартом. На таре должна быть наклейка с указанием срока очередного контроля реактива.

4.4 Периодичность контроля реактивов должна составлять половину срока хранения, указанного в НД на данный реактив, но не чаще одного раза в квартал. Если реактив не используется в течение периода, составляющего половину срока хранения, контроль проводится во время каждого случая его применения, но не чаще одного раза в квартал.

4.5 Если реактив используется в нескольких методиках КХА, его контроль проводится по методике, наиболее часто используемой в штатном контроле.

4.6 Для реактивов, выпущенных согласно соответствующим НД и прошедших по истечению гарантийного срока хранения контроль по настоящему стандарту, дополнительная проверка по методикам, изложенным в НД на этот реактив, не требуется.

4.7 Использование реактивов с продленным сроком действия должно быть прекращено в случае:

- получения рекламаций по химическому составу контролируемых объектов;

- неудовлетворительных показателей внутреннего контроля качества измерений (для всех методик КХА, предусматривающих использование данного реактива).

4.8 Основанием для возобновления использования реактивов с продленным сроком действия является устранение причин отрицательных результатов внутреннего контроля качества измерений и проведение мероприятий, обеспечивающих требуемую достоверность аналитического контроля, или установление того факта, что вышеуказанные проблемы не связаны с реактивами.

5 Контроль реактивов с использованием стандартных образцов

5.1 При проведении контроля реактивов с использованием стандартных образцов выполняют четыре серии воспроизведения аттестованных характеристик СО (по N параллельных определения в каждой серии) с точным соблюдением правил приготовления растворов и алгоритма выполнения КХА, предусмотренных соответствующим текстом методики. Измерения должны проводиться в разные дни, по возможности, двумя исполнителями.

5.2 В случае, если систематическая составляющая погрешности методики Δ_c незначима, контролируемые реактивы пригодны для выполнения КХА с требуемой точностью, если выполняется неравенство

$$\left|\tilde{\bar{N}} - \tilde{N}_0\right| \le \frac{2\sigma_{\hat{a}}\left(\dot{\Delta}\right)}{\sqrt{4}}, \qquad (1)$$

где C_0 - значение аттестованной характеристики СО;

$\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ - СКО, характеризующее воспроизводимость результатов КХА по НД на методику (значение $\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ соответствует аттестованному значению СО);

$\tilde{\tilde{N}}$ - среднее значение результатов по серии измерений СО.

$\tilde{\tilde{N}}$ вычисляют по формуле

$$\tilde{\tilde{N}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \tilde{N}_i}{4N}, \qquad (2)$$

где $\tilde{N}_i$ - результат единичного измерения СО;

N – число параллельных определений, регламентируемых методикой.

П р и м е ч а н и я

1 Систематическая составляющая погрешности методики Δ_c считается незначимой, если выполняется неравенство $\Delta_{\tilde{n}} \le \frac{1}{3}(2\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta}))$.

2 Если в НД на методику приводятся границы интервала $(\Delta_н, \Delta_в)$, в которых погрешность методики находится с принятой вероятностью Р и они симметричны, т.е. $|\Delta_н| = |\Delta_в| = \Delta$, то неравенство (1) принимает вид $|\overline{C} - C_0| \le \frac{\Delta}{2}$, где погрешность измерений по методике в точке $C = C_0$.

3 Если измерения СО проводятся одним исполнителем, то в неравенстве (1) вместо $\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ должно использоваться $\sigma_{cx}(\dot{\Delta})$ - СКО, характеризующее сходимость результатов КХА по НД на методику, при этом значение $\sigma_{\tilde{n}\tilde{o}}(\dot{\Delta})$ также должно соответствовать аттестованному значению СО. Это условие должно выполняться и во всех остальных случаях, рассмотренных в настоящем стандарте.

5.3 В случае, если систематическая составляющая погрешности методики Δ_c значима, контролируемые реактивы пригодны для выполнения КХА с требуемой точностью, если выполняется неравенство

$$\left|\overline{\tilde{N}} - \tilde{N}_0\right| \le \sqrt{\left(\sigma_{\hat{a}}\left(\dot{\Delta}\right)\right)^2 + \frac{\Delta_{\tilde{n}}^2}{3}}, \qquad (3)$$

где значение $\sigma_{\hat{a}}\left(\dot{\Delta}\right)$ соответствует аттестованному значению СО.

6 Контроль реактивов с использованием реактивов с неистекшим сроком хранения

6.1 При отсутствии требуемых СО контроль годности реактивов можно проводить с использованием реактивов с неистекшим сроком хранения.

При проведении контроля данным способом выполняют по четыре серии воспроизведения содержания определяемого компонента с использованием контролируемых реактивов и реактивов с неистекшим сроком хранения, проводя по N параллельных определения в каждой серии, с точным соблюдением правил приготовления растворов и алгоритмов выполнения КХА, предусмотренных соответствующим текстом методики. Измерения должны проводиться в разные дни, по возможности, двумя исполнителями.

6.2 В случае, если систематическая составляющая погрешности методики Δ_c незначима, контролируемые реактивы пригодны для выполнения КХА с требуемой точностью, если выполняется неравенство

$$\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right| \le \sqrt{\left(\frac{2\sigma_{в}\left(\dot{\Delta}\right)}{\sqrt{4}}\right)^2 + \left(\frac{2\sigma_{в}\left(\dot{\Delta}\right)}{\sqrt{4}}\right)^2} = \sqrt{2\sigma_{в}\left(\dot{\Delta}\right)^2} = 1{,}4\sigma_{в}\left(\dot{\Delta}\right), \qquad (4)$$

где $\overline{\tilde{N}}_1$ - средний результат по серии измерений содержания определяемого компонента с использованием контролируемых реактивов;

$\overline{\tilde{N}}_2$ - средний результат по серии измерений содержания определяемого компонента с использованием реактивов с неистекшим сроком хранения;

$\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ - СКО, характеризующее воспроизводимость результатов КХА по НД на методику (значение $\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ соответствует результату $\tilde{\tilde{N}}_2$).

Средние результаты измерений вычисляются по формулам

$$\tilde{\tilde{N}}_1 = \frac{\sum_{i=1}^{N} \tilde{N}_i}{4N} \text{ и } \tilde{\tilde{N}}_2 = \frac{\sum_{j=1}^{N} \tilde{N}_j}{4N},$$

где C_i и C_j - результаты единичных определений содержаний определяемого компонента, измеряемых с использованием контролируемых реактивов и реактивов с неистекшим сроком хранения, соответственно.

П р и м е ч а н и е – Если в НД на методику приводятся границы интервала $(\Delta_{\text{н}}, \Delta_{\text{в}})$, в которых погрешность методики находится с принятой вероятностью Р и они симметричны, т.е. $|\Delta_{\text{н}}| = |\Delta_{\text{в}}| = \Delta$, то неравенство (4) принимает вид

$|\tilde{\tilde{N}}_1 - \tilde{\tilde{N}}_2| \le \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2} = \frac{\Delta}{\sqrt{2}} = \frac{\Delta}{1{,}4}$, где Δ – погрешность измерений по методике при использовании реактивов с неистекшим сроком хранения.

6.3 В случае, если систематическая составляющая погрешность методики $\Delta_{\text{с}}$ значима, контролируемые реактивы пригодны для выполнения КХА с требуемой точностью, если выполняется неравенство

$$|\overline{C}_1 - \overline{C}_2| \le 1{,}4\sqrt{(\sigma_{в}(\Delta))^2 + \frac{\Delta_c^2}{3}}, \qquad (5)$$

где значение $\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ соответствует $\tilde{\tilde{N}}_2$ - среднему результату по серии измерений содержания определяемого компонента с использованием реактивов с неистекшим сроком хранения.

7 Оформление результатов контроля реактивов

Учет реактивов с истекшим сроком хранения и результаты их контроля, выполненного в соответствии с настоящим стандартом, должны отражаться в специальном журнале. Рекомендуемая форма журнала приведена в приложении А.

Приложение А

(рекомендуемое)

Формы журналов контроля реактивов

Т а б л и ц а А.1 – Контроль реактивов с использованием стандартных образцов

Наименование реактива	Шифр НД	СО и его аттестованное значение	Определяемое значение СО	Результаты измерений СО				$\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ или $\sigma_{\tilde{n}\tilde{o}}(\dot{\Delta})$	$\lvert\bar{\tilde{N}} - \tilde{N}_0\rvert$	Заключение
				Дата	Найденное значение $\tilde{N}_i$	$\bar{\tilde{N}}$	Исполнитель			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
П р и м е ч а н и я 1 В графе 2 приводится шифр НД, по которой проводится контроль реактива. 2 Графа 4 заполняется в том случае, если используется часть СО, т.е. определяемое содержание не соответствует аттестованному значению СО. 3 Если систематическая составляющая погрешности используемой методики значима, то в графе 9 приводится значение правой части неравенства (3).										

Т а б л и ц а А.2 – Контроль реактивов с использованием реактивов с неистекшим сроком хранения

Наименование реактива	Шифр НД	Результаты измерений $\tilde{N}_i$				Результаты измерений $\tilde{N}_j$				$1{,}4\sigma_{\hat{a}}(\dot{\Delta})$ или $1{,}4\sigma_{\tilde{n}\tilde{o}}(\dot{\Delta})$	$\lvert\bar{\tilde{N}}_1 - \bar{\tilde{N}}_2\rvert$	Заключение
		Дата	$\tilde{N}_i$	$\bar{\tilde{N}}_1$	Исполнитель	Дата	$\tilde{N}_j$	$\bar{\tilde{N}}_2$	Исполнитель			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
П р и м е ч а н и я 1 В графе 2 приводится шифр НД, по которой проводится контроль реактива.												

2 Если систематическая составляющая погрешности используемой методики значима, то в графе 11 приводится значение правой части неравенства (5).

УДК Группа Т80

Ключевые слова: контроль химических реактивов, продление срока годности, стандартные образцы, аттестованные методики, воспроизводимость результатов, сходимость результатов