

А.Г. Терещенко, Н.П. Пикула

ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
для курсов повышения квалификации сотрудников
испытательных лабораторий*

2-е издание, исправленное и дополненное

Scientific & Technical Translations



ИЗДАТЕЛЬСТВО

Томск – 2022

УДК 543.063 : 004.41 (075.8)

ББК 24.4 : 32.973 я73

Т 35

Т 35 Терещенко А.Г., Пикула Н.П. **Внутрилабораторный контроль качества результатов химического анализа.** – 2-е изд., исправл. и дополн. – Томск : STT, 2022. – 266 с.

ISBN 978-5-93629-691-8

Рассмотрены основные этапы работ по обеспечению достоверности результатов измерений и организации внутреннего контроля качества результатов химического анализа в испытательных лабораториях. Отражено метрологическое обеспечение и проблемы верификации и валидации методик количественного химического анализа. Приведены примеры ряда вариантов расчетов при использовании различных алгоритмов, применяемых для контроля качества результатов химического анализа. Подробно описан контроль стабильности результатов измерений с использованием контрольных карт Шухарта. Показано применение лабораторной информационной системы "Химик-аналитик" для целей внутрилабораторного контроля.

Издание предназначено для слушателей курсов по повышению квалификации, сотрудников испытательных химических и аналитических лабораторий, а также для преподавателей и студентов химических и химико-технологических направлений высших и средних учебных заведений.

УДК 543.063 : 004.41 (075.8)

ББК 24.4 : 32.973 я73

ISBN 978-5-93629-691-8

© А.Г. Терещенко, Н.П. Пикула, 2017, 2022

© Дизайн. Макет. STT™, 2022

Обозначения и сокращения

Сокращения:

АС	– аттестованная смесь;
ВЛК	– внутрилабораторный контроль;
ВСК по АП	– выборочный статистический контроль по альтернативному признаку;
ГСО	– государственный стандартный образец;
ЛИС	– лабораторно-информационная система;
ЛИУС	– лабораторная информационно-управляющая система;
ОК	– образец для контроля;
ПППА	– периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа;
СКО	– среднее квадратическое отклонение;
СО	– стандартный образец.

Обозначения:

P	– доверительная вероятность;
L	– число контрольных процедур в серии;
N	– объем партии результатов анализа рабочих проб;
B	– объем выборки;
f	– число степеней свободы;
i, b, j	– текущие индексы;
$'$	– верхний индекс для показателей качества результатов анализа (числа контрольных процедур в серии) на новый период;
$л$	– нижний индекс для показателей качества, относящихся к результатам анализа конкретной лаборатории;
$отн$	– нижний индекс для неопределенности в относительных единицах;
n	– число параллельных определений;
Z	– квантиль распределения, определяющий количественную взаимосвязь между СКО погрешности и характеристикой погрешности в зависимости от доверительной вероятности;
k	– коэффициент охвата, определяющий количественную взаимосвязь между суммарной стандартной неопределенностью

	и расширенной неопределенностью в зависимости от доверительной вероятности;
X_1, X_2	– результаты параллельных определений;
$X_{\max}, X_{\min}$	– максимальный, минимальный результаты из n параллельных определений;
$X, X_{пр}$	– результат анализа, результат контрольного измерения в пробе;
$\Delta (\pm\Delta)$	– приписанная характеристика погрешности методики анализа (для $P = 0,95$), показатель точности методики анализа (в абсолютных единицах);
U	– расширенная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике;
σ_{Δ}	– СКО погрешности методики анализа (в абсолютных единицах);
u_c	– суммарная стандартная неопределенность методики анализа;
u	– стандартная неопределенность методики анализа;
$\Delta (\pm\Delta)$	– приписанная характеристика погрешности методики анализа (для $P = 0,95$), %, показатель точности методики анализа (в относительных единицах или процентах);
$\Delta_c (\pm\Delta_c)$	– показатель правильности методики анализа (для $P = 0,95$), характеристика систематической погрешности методики анализа;
$\sigma_{\Delta c}$	– СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа, характеристика систематической погрешности методики анализа;
θ	– математическое ожидание (оценка) систематической погрешности (смещения) методики анализа;
U_{θ}	– расширенная неопределенность значения смещения методики анализа;
u_{θ}	– стандартная неопределенность значения смещения методики анализа;
$U'_{\theta, \text{отн}}$	– расширенная неопределенность смещения результатов анализа в относительных единицах на новый период;
$\Delta_{\text{л}} (\pm\Delta_{\text{л}})$	– характеристика погрешности результатов анализа (для $P = 0,95$), показатель точности результатов анализа (в абсолютных единицах), получаемых в конкретной лаборатории;
$U_{\text{л}}$	– расширенная неопределенность результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории;

$\Delta_l (\pm \Delta_l)$	– характеристика погрешности результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории, показатель точности результатов анализа (в относительных единицах или процентах);
$U_{l,отн}$	– расширенная неопределенность результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории (в относительных единицах или процентах);
σ_{Δ_l}	– СКО погрешности результатов анализа (в абсолютных единицах), получаемых в конкретной лаборатории;
$u_{c,l}$	– суммарная стандартная неопределенность результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории;
$u_{l,отн}$	– стандартная неопределенность результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории (в относительных единицах или процентах);
θ_l	– математическое ожидание (оценка) систематической погрешности (смещения) результатов лаборатории;
$\Delta_{c,l} (\pm \Delta_{c,l})$	– характеристика систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории, показатель правильности результатов анализа (для $P = 0,95$);
$\sigma_{\Delta_{c,l}}$	– СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, СКО показателя правильности результатов анализа, характеристика систематической погрешности результатов анализа (точечная оценка);
R	– предел воспроизводимости для двух результатов анализа;
R_l	– предел внутрилабораторной прецизионности для двух результатов анализа;
σ_R	– СКО показателя воспроизводимости методики анализа;
σ_{Rl}	– СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа;
u_R	– стандартная неопределенность, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости;
u_{Rl}	– стандартная неопределенность, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности;
r	– предел повторяемости для двух результатов параллельных определений;
r_n	– предел повторяемости для n результатов параллельных определений;
σ_r	– СКО повторяемости методики анализа;
$\sigma_{r,l}$	– СКО повторяемости результатов анализа;

u_r	– стандартная неопределенность, характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости;
$X_{ср\delta}$	– среднее арифметическое результатов контрольных измерений в серии;
X_{np2}	– результат вторичного контрольного определения в пробе;
γ^*	– соотношение между показателем внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа и показателем повторяемости;
C, C_{amm}	– аттестованное значение образца для контроля, принято опорное значение;
X_δ	– результат контрольного определения рабочей пробы с добавкой;
C_δ	– величина добавки;
X_p	– результат контрольного определения разбавленной пробы;
X', X'	– результат контрольного определения рабочей пробы с измененной навеской;
η	– коэффициент разбавления (изменения навески) рабочей пробы;
$X_{p\delta}$	– результат контрольного определения разбавленной пробы с добавкой;
d	– погрешность (неопределенность) аттестованного значения образца для контроля;
Δ_{Xnp}	– характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе;
$\Delta_{X\delta}$	– характеристика погрешности результатов анализа пробы с добавкой;
Δ_{Xp}	– характеристика погрешности результатов анализа разбавленной пробы;
$\Delta_{X\epsilon}$	– характеристика погрешности результатов анализа пробы с измененной навеской;
$\Delta_{Xp\delta}$	– характеристика погрешности результатов анализа разбавленной пробы с добавкой;
K_κ	– результат контрольной процедуры при контроле точности;
R_κ	– результат контрольной процедуры при контроле внутрिलाбораторной прецизионности;
r_κ	– результат контрольной процедуры при контроле повторяемости;
K	– норматив контроля точности при оперативном контроле процедуры анализа;

K_{en}	– норматив контроля внутрилабораторной прецизионности для рабочей пробы при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;
K_n	– норматив контроля правильности при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа;
$K_{cp} (R_{cp}, r_{cp})$	– средняя линия при построении карт Шухарта для контроля точности (внутрилабораторной прецизионности, повторяемости);
$K_{np} (R_{np}, r_{np})$	– предел предупреждения при построении карт Шухарта для контроля точности (внутрилабораторной прецизионности, повторяемости);
$K_o (R_o, r_o)$	– предел действия при построении карт Шухарта для контроля точности (внутрилабораторной прецизионности, повторяемости);
S_x	– СКО среднеарифметического результата контрольных измерений в рабочей пробе;
$S_{xД}$	– СКО среднеарифметического результата контрольных измерений в пробе с добавкой.

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей любой химической, аналитической или испытательной лаборатории является получение достоверных, точных, правильных, воспроизводимых результатов количественного определения содержания компонентов в пробах анализируемых объектов. Внедрение международных требований в практику лабораторий предопределено документами по стандартизации: ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2019 "Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий" и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений". Введение этих стандартов повлекло за собой корректировку работ по внутреннему лабораторному контролю показателей качества результатов измерений, которое является основой для обеспечения необходимой точности анализа при реализации методик измерений в конкретной аналитической испытательной лаборатории. Реализация этих требований нашла отражение в РМГ 76-2014 "ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа", вступившего в действие с 2016 г. взамен РМГ 76-2004. Хотя контроль по проверке качества результатов измерений в той или иной мере ведет любая лаборатория, с введением шести частей стандарта ГОСТ Р ИСО 5725-2002 этот контроль является обязательным для аккредитованных лабораторий.

Работа аккредитованных лабораторий, в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и РМГ 76, ведет к большей ответственности лабораторий за качество результатов своих анализов, поэтому лабораториям приходится больше тратить время на обеспечение точности и достоверности своих результатов анализа.

Внутрилабораторный контроль можно было бы назвать разделом аналитической химии, соприкасающимся с метрологией, со статистическими методами анализа, с системой менеджмента качества лаборатории. Большое число вариантов решения задач контроля, отраженных в ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и РМГ 76-2014, достаточно сложны для восприятия с первого прочтения.

Настоящее издание в какой-то мере помогает освоить материал по внедрению основных этапов и процедур внутреннего контроля в практику лабораторий. В первых трех разделах рассмотрены основные термины, понятия, а также виды и этапы работ по организации внутрилабораторного контроля согласно требованиям документов по стандартизации, которые мы ранее называли нормативными документами.

Четвертый раздел посвящен вопросам автоматизации внутрилабораторного контроля с использованием лабораторной информационной системы

(ЛИС) "Химик-аналитик"*, имеющей широкое распространение в России. Описывается сама ЛИС и примеры ее использования при оперативном контроле, при построении карт Шухарта.

Пятый раздел представляет собой детальные методические рекомендации по разным вопросам, возникающим при начальном знакомстве с алгоритмами ВЛК, с работой ЛИС "Химик-аналитик", у сотрудников испытательных лабораторий, не проходивших обучение по внутрилабораторному контролю. Поэтому с этим разделом книги можно знакомиться прямо, не заглядывая в предыдущие. На примере алгоритма с применением метода добавок описаны все те "мелочи", с которыми сталкиваются сотрудники лабораторий при практической реализации алгоритмов, без обращения к другим разделам книги, в которых эти же вопросы так же затронуты.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории 7 ИФВТ Томского политехнического университета и сотрудников ООО "Химсофт" за помощь и замечания, высказанные в подготовке рукописи.

По организации внутреннего контроля качества результатов анализа в России вышло несколько методических пособий вузов, которые рассчитаны на студентов и не выходят за пределы этих вузов. Данное издание рассчитано не только на студентов, магистрантов, аспирантов и преподавателей химических направлений, но и в первую очередь на аналитиков испытательных (заводских, экологических) лабораторий и лабораторий, которые обслуживают производства, выпускающие свою продукцию на экспорт. Авторы надеются, что настоящее издание окажет помощь лабораториям при организации внутрилабораторного контроля на базе лабораторной информационной системы "Химик-аналитик".

* Лабораторная информационная система "Химик-аналитик" была разработана в Научно-исследовательском институте высоких напряжений Томского политехнического университета в 1999 г. С 2023 г. ее разработку и продажу ведет ООО "Химсофт" г. Томск (www.chemsoft.ru).

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО КАЧЕСТВО

1.1. Проблема качества химического анализа и компетентности лабораторий

1.1.1. Исторический аспект становления качества химического анализа

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

Несмотря на то, что еще в начале XIX века химики-аналитики прекрасно разбирались в таких современных понятиях, как повторяемость, воспроизводимость, систематическая погрешность и характеристика погрешности методики [1], лаборатории, выполняющие массовые анализы, проблемы качества своих результатов анализа решали самостоятельно.

Проблемам качества анализа уделяется внимание практически во всех публикациях, касающихся работ лабораторий. В довоенных работах [2, 3] проверку качества результатов анализа в заводских лабораториях рекомендовалось проводить путем сравнения результатов, полученных двумя лабораториями. В 40–60 гг. [4, 5] предложено использование стандартных образцов для доказательства достоверности результатов анализа. Однако систематический контроль качества результатов анализа, как элемент метрологического обеспечения химического анализа, как обязательная функция испытательной лаборатории, в те времена еще отсутствовал как у нас, так и за рубежом.

В 1960 г. в СССР вышли монографии В.В. Налимова о применении математической статистики при анализе вещества [6] и К.А. Снесарева с соавторами – по метрологическим основам аналитического контроля химических производств [5]. Монография В.В. Налимова была переведена на английский язык и легла в основу нынешних международных документов по аналитической химии [7].

С 60-х годов на международном уровне и в Советском Союзе начинается работа по созданию нормативной документации, регламентирующей требования к методикам анализа, результатам анализа и к лабораториям:

- ГОСТ 8.010-72. ГСИ. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений;
- ГОСТ 8.011-72. ГСИ. Показатели точности измерений и формы представления результатов измерений;
- МУ 6/113-30-19-83. Методические указания. Нормируемые показатели точности измерений в методиках выполнения измерений, регламентированных в документации на химическую продукцию;
- РД 50-674-88. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения;
- МИ 2336-95. ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания;
- МИ 2335-95. ГСИ. Контроль качества результатов количественного химического анализа;
- ГОСТ Р 51000.3-96 Общие требования к испытательным лабораториям. Из МИ 2335-95 вырос современный документ РМГ 76-2014.

В монографиях [8–10] обосновывается необходимость, приводятся критерии и нормативы контроля показателей качества при проведении анализа. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа является основной темой, рассматриваемой в работах [11–17].

Следует отметить, что параллельно с понятиями "точность", "характеристика погрешности" результатов анализа, которые должны быть контролируемыми в процессе аналитических работ, в практику вводятся такие понятия, как "неопределенность" и "расширенная неопределенность". Существующие в России в настоящее время школы по оцениванию характеристик погрешности результатов анализа и по оцениванию неопределенности результатов анализа взаимно дополняют сведения по качеству анализа. Проблемы совместного использования показателей качества результатов измерений в виде неопределенности и характеристики погрешности рассмотрены в ряде документов по стандартизации:

- ПМГ 96-2009 Правила по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления;
- ГОСТ Р 54500.1-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-1:2009 Национальный стандарт Российской Федерации. Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения;
- ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Национальный стандарт Российской Федерации. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения;
- Р 50.2.060-2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по метрологии. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям.

1.1.2. Химико-аналитические лаборатории

В целом проблема качества результатов анализа связана с проблемой работы всей аналитической лаборатории, в частности, с проблемой повышения компетентности лаборатории при проведении аналитических работ. Задача любой химической или аналитической лаборатории заключается: во-первых, в проведении измерений или химических анализов, а во-вторых – в необходимости обязательно гарантировать качество этих работ. Для этого в лабораториях проводится внутренний лабораторный контроль качества результатов измерений или анализов. Организация внутреннего лабораторного контроля качества результатов измерений или анализов зависит от специфики лаборатории и от ее деятельности. Поэтому рассмотрим небольшую информацию по специфике деятельности лабораторий.

Химико-аналитические лаборатории, как правило, не являются отдельными юридическими структурами, а чаще всего работают на нужды предприятия и входят в состав предприятий или организаций, которые и являются юридическими структурами. Хотя в современных условиях существует немалое число лабораторий, которые являются юридическими структурами. В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 "Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий", лаборатория или организация, в состав которой входит лаборатория, должна являться самостоятельной правовой единицей, способной нести юридическую ответственность. В обязанности лаборатории входит проведение измерений или анализов таким образом, чтобы выполнялись требования стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 и удовлетворялись требования заказчика, а также предписания регулирующих органов или организаций, осуществляющих официальное признание. Следует отметить, что если раньше аккредитации подвергались непосредственно лаборатории, то сейчас аккредитуются юридические лица, то есть организации, в состав которых входят лаборатории.

Если говорить о том, какие бывают химико-аналитические лаборатории, то можно выделить ряд групп лабораторий. Предлагаемая классификация представлена для дальнейшего рассмотрения вопросов выбора алгоритмов при организации внутреннего контроля качества результатов анализов.

Среди них можно выделить **технологические (заводские)** испытательные лаборатории, которые осуществляют технологический контроль производства, контроль качества сырья и готовой продукции. По месту расположения лаборатории могут быть центральные и цеховые. Центральные (общезаводские) лаборатории обычно осуществляют входной контроль сырья и контроль готовой продукции. Центральные лаборатории могут контролировать работу цеховых, периодически делая отбор технологических проб. Цеховые лаборатории осуществляют только контроль производства, их результаты непосредственно используются в управлении технологическим процессом.

На некоторых предприятиях в цехах нет лабораторий, весь аналитический контроль ведется централизованно, но это требует хорошо налаженной сис-

темы доставки проб от цехов и информирования технологического персонала о результатах анализов.

Эколого-санитарные лаборатории есть на крупных предприятиях и на предприятиях, использующих высокотоксичные вещества. Как правило, такая лаборатория существует в единственном числе на предприятии. Основным объемом измерений таких лабораторий мало связан с технологическими процессами на предприятии, если результаты анализов не выходит за установленные нормативы. Экологические и санитарные лаборатории есть во многих контролирующих организациях городского и областного уровня, у различных министерств и ведомств.

Научно-исследовательские лаборатории существуют в структурах различных исследовательских институтов, высших учебных заведений и на некоторых предприятиях. Эти лаборатории не являются испытательными, так как результатом работы является не результат анализа пробы сам по себе, а серия результатов, выполненных для определенной цели по определенному плану. Такие лаборатории работают по планам научно-исследовательской работы организации и по проблемам разработки новых методик анализов. При работе по договорам некоторые заказчики могут требовать аккредитации таких лабораторий.

Независимые испытательные лаборатории работают для нужд и по требованиям сторонних заказчиков, например, органов по сертификации, других организаций и т.д.

Статус и компетентность любой лаборатории подтверждается соответствующими документами. Например, лаборатории могут быть:

- а) аккредитованными в национальной системе аккредитации и иметь аттестат об аккредитации;
- б) пройти только оценку состояния измерений и иметь свидетельство об оценке состояния измерений в лаборатории;
- в) не проходить такие процедуры и работать в рамках заданий своего производства или заказчика.

Независимо от статуса лабораторий над ними существует федеральный метрологический надзор, если они работают в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. Об основных этапах этого надзора материал представлен после рассмотрения вопросов по оценке состояния измерений и по аккредитации лабораторий в разделе 1.1.4.

Следует отметить, что компетентность лаборатории наиболее полно подтверждается при ее аккредитации.

1.1.3. Оценка состояния измерений и аккредитация лабораторий

Как правило, практически все лаборатории, которые желают получить лицензию на определенный вид деятельности, на первоначальном этапе работ по подготовке к аккредитации проходят процедуру **оценки состояния измерений** в лаборатории. Работа проводится согласно МИ 2427-2016 "ГСИ. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лаборатори-

ях". При этом проверяется полная готовность лаборатории к выполнению измерений.

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

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

Аккредитация лабораторий

Подтверждением компетентности лаборатории при выполнении аналитических химических работ является ее аккредитация. В предыдущих редакциях федерального закона от 27.12.2002 г. № 184-ФЗ "О техническом регулировании" говорилось, что "**аккредитация** – это официальное признание органом по аккредитации компетентности физического или юридического лица выполнять работы в определенной области оценки соответствия".

Согласно новому Федеральному закону "Об аккредитации в национальной системе аккредитации" от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ, термин "аккредитация" имеет следующее определение: "**аккредитация** в национальной системе аккредитации (далее – аккредитация) – подтверждение национальным органом по аккредитации соответствия юридического лица или индивидуального предпринимателя критериям аккредитации, являющееся официальным свидетельством компетентности юридического лица или индивидуального предпринимателя осуществлять деятельность в определенной области аккредитации". Из этого следует, что:

- аккредитуется не отдельная лаборатория, а юридическое лицо или индивидуальный предприниматель;
- надо строго соответствовать критериям аккредитации;
- подтверждающим документом является аттестат аккредитации – документ, выдаваемый национальным органом по аккредитации и удостоверяющий аккредитацию в определенной области аккредитации.

Основным документом, определяющим всю деятельность лаборатории в целом, а также описывающим систему менеджмента лаборатории, является "Руководство по качеству". Дополнением к нему могут быть "Положение об лаборатории" и "Паспорт лаборатории".

Необходимость аккредитации лабораторий возникает в тех случаях, если лаборатория проводит анализы, измерения и испытания продукции и иных объектов в целях подтверждения соответствия. Особенно это касается

проверки соответствия обязательным требованиям Технических регламентов, стандартов и договоров.

Для обеспечения требований международных стандартов по аккредитации были разработаны единые требования к аккредитуемым лицам, которые объединили все существовавшие ранее в стране системы аккредитации, касающиеся оценки соответствия, а также разработаны **критерии аккредитации**. Актуализированные Критерии аккредитации установлены Приказом Минэкономразвития № 707 от 26 октября 2020 г.

Критерии аккредитации, определяющие требования к аккредитованным лицам, должны служить реальному подтверждению компетентности организации, ее готовности выполнять работы по оценке соответствия. В этом направлении национальным органом по аккредитации (Росаккредитация) были сделаны следующие шаги: вместо 6 критериев для лабораторий, которые существовали в ранее действующей (до 2014 г.) системе аккредитации, были введены 94 требования. В частности, обязательным условием работы испытательной лаборатории стало наличие постоянного оборудования "на месте" (а не на бумаге). Ключевое требование, которое было введено для этих организаций – наличие руководства по качеству (основной документ, обеспечивающий деятельность лаборатории) и его реальное исполнение. Подобное требование – необходимое условие для нормальной работы аккредитованного лица, ведь именно указанный документ описывает все процедуры, обеспечивающие прослеживаемость и достоверность оценки.

Основные положения по аккредитации определены Федеральным законом "Об аккредитации в национальной системе аккредитации" от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ. Правовые акты, направленные на реализацию положений этого закона включают в себя Указы Президента РФ, Постановления Правительства РФ, Приказы Минэкономразвития, которые можно найти на сайте Росаккредитации <<http://fsa.gov.ru/>>.

Лаборатория сама должна решать вопросы о необходимости ее аккредитации. Однако контроль качества результатов измерений является самым важным требованием для любой лаборатории, независимо от ее статуса.

Аккредитованные лаборатории обязуются строго соответствовать "Критериям аккредитации", среди которых особо выделяют контроль качества результатов измерений. В любом случае любая лаборатория должна подтверждать правильность получения результатов химических анализов.

1.1.4. Федеральный государственный метрологический надзор

Следует отметить, что большинство лабораторий работают в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, и обязаны также выполнять требования закона РФ "Об обеспечении единства измерений".

В этом законе указывается, что "федеральный государственный метрологический надзор – это контрольная деятельность в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, осуществляемая уполномо-

ченными федеральными органами исполнительной власти (инспекторами по надзору) 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".

Для лабораторий сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений распространяется на измерения, к которым установлены обязательные требования, и которые выполняются при осуществлении деятельности в области здравоохранения; при осуществлении ветеринарной деятельности; при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды; при выполнении работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда; при осуществлении производственного контроля за соблюдением требований промышленной безопасности к эксплуатации опасного производственного объекта; при выполнении работ по оценке соответствия промышленной продукции и продукции других видов, а также иных объектов установленным обязательным требованиям.

Федеральный государственный метрологический надзор в лабораториях 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 применении, а также за наличием и соблюдением аттестованных методик (методов) измерений.

Поэтому федеральный государственный метрологический надзор за состоянием и применением методик измерений также можно считать еще одним этапом оценки квалификации лаборатории в области проведения аналитических работ. Процедуры проведения такого контроля и надзора рассмотрены в ГОСТ Р 8.563-2009, МИ 2304-08 и др.

Целью государственного метрологического надзора за состоянием и применением методик выполнения измерений является обеспечение точности результатов измерений и достоверности результатов контроля и испытаний, выполняемых в сферах государственного регулирования, определенных законом "Об обеспечении единства измерений".

Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием и применением методик измерений может быть представлены схемой, приведенной на рисунке 1.1.

При осуществлении федерального государственного метрологического надзора, выполняемого уполномоченными федеральными органами исполнительной власти (инспекторами по надзору), как правило, проверяют:

- наличие документа, регламентирующего методики измерений с отметкой или свидетельством об аттестации;
- наличие регистрационного кода методики измерений по Федеральному реестру методик измерений;



Рис. 1.1. Процедуры федерального государственного метрологического надзора за методиками измерений

- соответствие применяемых средств измерений и других технических средств, условий измерений, порядка подготовки и выполнения измерений, обработки и оформления результатов измерений – указанным в документе, регламентирующем методику измерений;
- соблюдение требований к процедуре контроля показателей качества результатов измерений по методике измерений, если такая процедура регламентирована;
- соответствие регламентированной документом методики измерений квалификации операторов, выполняющих измерения;
- соблюдение требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.

Проверка правильности применения аттестованных методик измерений может осуществляться:

- за наличием документа, регламентирующего методику 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 показателей качества результатов измерений по методике измерений;
- за соответствием квалификации операторов, выполняющих измерение;
- за соблюдением требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.

Контроль показателей качества результатов измерений может включать в себя:

- выборочную инспекционную поверку средств измерений и контроль метрологических характеристик средств измерений;
- контрольные измерения с использованием стандартных образцов или шифрованных проб;
- межлабораторный сличительный эксперимент;
- анализ материалов по контролю качества измерений, выполняемых в соответствии с документами на методики измерений;
- анализ внутрिलाбораторного контроля качества измерений.

Итак, нами рассмотрены основные проблемы в деятельности различных испытательных лабораторий. Классификация лабораторий по группам приведена по их статусам с позиций дальнейшей организации работ по внутреннему контролю качества результатов анализов и выбора для использования необходимых методик анализа. Особенно это важно и в основном касается аккредитованных лабораторий.

При этом следует отметить, что квалификация и компетентность сотрудников любой лаборатории, прежде всего, обеспечиваются метрологическим обеспечением, основы которого рассмотрены ниже.

1.2. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа

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

Требования по метрологическому обеспечению лабораторий

Одним из первых документов по метрологическому обеспечению можно считать РД 50-674-88 "Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения". Этот документ так формулирует основные виды работ по метрологическому обеспечению:

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

Начиная с момента аккредитации лабораторий, процесс метрологического обеспечения количественного химического анализа встал на первый план. Позднее появился стандарт ГОСТ Р 51232-98 "Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества". В этом стандарте конкретно для лабораторий указывалось, что к метрологическому обеспечению лаборатории относится:

- использование поверенных средств измерений;
- использование аттестованного испытательного оборудования;
- использование государственных стандартных образцов;
- использование аттестованных или стандартизованных методик измерения;
- организация внутрилабораторного контроля;
- актуализация нормативной документации;
- повышение квалификации сотрудников.

Затем введен в действие ГОСТ Р 51672-2000 "Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения", а с 2015 г. введен в действие ГОСТ Р 8.820-2013 "Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическое обеспечение. Основные положения".

Особое внимание на метрологическое обеспечение обращается также и в широко используемом в лабораториях стандарте ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 "Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий". Применительно к химическому анализу вопросы метрологического обеспечения рассмотрены в [17–19].

Рассмотрим вышеперечисленные требования по метрологическому обеспечению химического анализа более подробно.

Средства измерений. Под средством измерений понимается техническое средство, предназначенное для измерений, например: весы, хроматограф, термометр и т.д. Можно было бы уточнить, что средство измерений имеет нормированные метрологические характеристики, воспроизводящие и (или) хранящие единицу физической величины, размер которой принимается неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени.

В аккредитованных испытательных лабораториях должны использоваться средства измерений, разрешенные к использованию, то есть прошедшие государственные испытания в целях утверждения типа средств измерений, внесенные в реестр и своевременно поверенные.

Согласно ПР № 2905 от 28.08.2020, утверждение типа средств измерений проводится в целях обеспечения единства измерений, постановки на производство и выпуска в обращение средств измерений, соответствующих требованиям, установленным в нормативных документах. Утверждение типа средства измерения необходимо для новых марок или типов средств измерений, предназначенных для выпуска с производства или ввоза по импорту. Указанная процедура предусматривает обязательные испытания средств измерений,

принятие решения об утверждении типа, его государственную регистрацию, выдачу свидетельства об утверждении типа. Только после прохождения этих процедур средство измерений считается допущенным к применению в аккредитованной лаборатории.

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

Испытательное оборудование. Основным документом по данному вопросу является ГОСТ Р 8.568-2017 "ГСИ. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения".

Испытательное оборудование – средство испытаний, представляющее собой техническое устройство для воспроизведения условий испытаний, например: термостат, муфельная печь. Другими словами, это оборудование или устройства, использование которых влияет на результаты измерений и анализа. В аккредитованной лаборатории такое оборудование должно быть аттестовано.

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

При вводе в эксплуатацию испытательное оборудование подвергают первичной аттестации. Первичная аттестация испытательного оборудования заключается в экспертизе эксплуатационной и проектной документации, 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 документами на методики аттестации определенного вида испытательного оборудования и (или) по программам и методикам аттестации.

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

Стандартные образцы. Стандартные образцы нашли широкое распространение при измерениях состава и свойств веществ и материалов, поскольку они представляют собой важнейшее средство в цепочке прослеживаемости результатов измерений.

Основными документами являются ГОСТ 8.315-2019 "ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения" и ГОСТ Р 8.753-2011 "ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения".

Стандартный образец – это средство измерения в виде вещества (материала), состав или свойство которого установлены при аттестации. Стандартные образцы относятся к средствам измерения, причем это расходуемое средство измерения [16].

Важнейшей характеристикой стандартного образца является аттестованное значение стандартного образца. **Аттестованное значение** – это значение величины, характеризующей состав или свойство материала стандартного образца, приводимое в паспорте с установленной при испытаниях характеристикой погрешности (неопределенностью) для заданной доверительной вероятности. **Паспорт стандартного образца** – это документ, сопровождающий стандартный образец и содержащий основные сведения, необходимые для применения стандартного образца.

Стандартные образцы предназначены для:

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

По уровню утверждения (признания) стандартные образцы подразделяют на следующие категории:

- стандартные образцы утвержденных типов (ГСО) – стандартные образцы, типы которых утверждает Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии;
- межгосударственные стандартные образцы (МСО) – стандартные образцы, признанные Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации;
- стандартные образцы Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (СО КООМЕТ);
- стандартные образцы, признанные Комитетом Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений;
- стандартные образцы, утверждаемые на уровне организаций, корпораций, объединений, ведомств и других юридических лиц (стандартные образцы государственных научных метрологических институтов – СОГНИИ, стандартные образцы предприятий – СОП, отраслевые стандартные образцы – ОСО).

В зависимости от устанавливаемых при испытаниях стандартных образцов величин стандартные образцы подразделяют на:

- стандартные образцы свойств (химических, физико-химических, физических, технических, эксплуатационных и др.);
- стандартные образцы состава (химического, фракционного, структурного и др.);
- стандартные образцы состава и свойств.

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.

Сведения об утвержденных типах стандартных образцов должны быть внесены в раздел "Стандартные образцы" Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

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 федеральный государственный метрологический надзор;
- для стандартных образцов предприятий (организаций) — на подразделения и службы предприятия или организации, утвердивших стандартные образцы, за исключением видов работ, на которые распространяется федеральный государственный метрологический надзор.

Следует обратить внимание на то, в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений должны применяться стандартные образцы утвержденных типов. В аккредитованной лаборатории, которая проводит измерения, относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны использоваться стандартные образцы категорий не ниже государственных. Между тем документами не запрещается для внутреннего контроля качества результатов измерений использовать образцы с аттестованными значениями концентраций, в том числе отраслевых стандартных образцов, стандартных образцов предприятий (организаций) и аттестованных смесей.

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

Аттестованная смесь – 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, например, 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;
- калибровке, градуировке средств измерения;
- оценке значений метрологических характеристик методик измерений при их аттестации;
- выполнении измерений методом сравнения;
- контроле показателей качества результатов измерений по аттестованным методикам измерений.

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

В аккредитованной лаборатории рекомендуется вести журнал приготовления аттестованных смесей. В нем указывается дата, концентрация приготовленной аттестованной смеси, погрешность ее приготовления и срок действия аттестованной смеси.

Методики измерений (анализа). Основными документами по данному вопросу являются ГОСТ Р 8.563-2009 "ГСИ. Методики (методы) измерений" и Р 50.2.090-2013 "ГСИ. Методики количественного химического анализа. Общие требования к разработке, аттестации и применению".

Методика измерений – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа с установленными показателями качества, к которым относится погрешность и неопределенность.

Основные требования по разработке методик анализов, их аттестации, валидации и внедрении изложены в главе 2.

В аккредитованной лаборатории должны использоваться аттестованные методики измерений. Аттестованные методики снабжаются свидетельством об аттестации, которое выдают юридические лица, аккредитованные на право аттестации методик измерений.

В свидетельстве об аттестации должны быть указаны основные метрологические характеристики методики – это приписанные показатели качества,

т.е. характеристики погрешности методики или неопределенность с учетом ГОСТ Р 8.563-2009; ПМГ 96-2009; МИ 1317-2004; РМГ 61-2010; ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002, "Руководство по выражению неопределенности измерений" и др. Рекомендуется указывать также алгоритмы и нормативы оперативного контроля. В свидетельстве об аттестации методики анализа иногда указывают и нормы погрешности.

Более подробно материал по методикам измерений и их показателям качества рассмотрен в следующем разделе настоящего издания.

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

ВЛК состоит из ряда составляющих:

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

В аккредитованной испытательной лаборатории должен быть ответственный за контроль качества выполнения анализов, им может быть как менеджер по качеству, так и специально назначенный сотрудник. Ответственный за ВЛК разбирается с причинами получения неприемлемых результатов рабочих проб, контролирует ведение лаборантами журналов оперативного контроля. Он составляет график ВЛК в лаборатории и является ответственным за его исполнение: формирует контрольные процедуры, готовит и раздает шифрованные пробы, получает результат контрольной процедуры, строит контрольные карты, подводит итоги по каждой серии контрольных процедур. По результатам контроля стабильности могут быть назначены показатели качества результатов анализа при реализации методик анализа в лаборатории на новый период. По истечению определенного времени (месяц, квартал, год)

должен проводиться анализ и коррективы в работе лабораторий с целью улучшения качества ее работы.

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

Более подробно вопросы организации ВЛК в аккредитованной лаборатории рассмотрены в следующих разделах настоящего издания.

1.3. Количественный химический анализ и аналитический контроль

Аналитический контроль и количественный химический анализ тесно связаны между собой, но имеются и различия при проведении этих видов работ в лаборатории. Эти особенности рассмотрим после ознакомления с основными терминами и определениями.

1.3.1. Основные термины и определения

Рассмотрим некоторые термины и определения, сформулированные в национальном стандарте ГОСТ Р 52361-2018 "Контроль объекта аналитический. Термины и определения".

Аналитический контроль – определение химического состава, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта контроля установленным требованиям при их наличии. Можно отметить, что аналитический контроль может быть частью других видов контроля, например, экологического, санитарного и т.д. Примерами объектов аналитического контроля могут служить: партия минерального и вторичного сырья, готового химического продукта, материала, образец грунта, питьевая вода, воздух рабочей зоны, изделие из ювелирного сплава, товарная нефть из резервуара. В целом, вещество или материал объекта для анализа можно рассматривать как **объект аналитического контроля**.

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

Методика аналитического контроля (объекта) – документированная совокупность операций и правил проведения аналитического контроля конкретных объектов. Методика аналитического контроля объекта может быть представлена в виде совокупности нескольких документов: методики отбора проб, методики подготовки проб, методики химического анализа, методики

испытаний, методики измерений, методики исследования структуры, методики определения свойств, правила приемки и т.п.

Отбор пробы вещества – отделение части вещества объекта аналитического контроля с целью формирования пробы для последующего определения его состава, структуры или свойств.

Проба вещества – часть вещества объекта аналитического контроля, отобранная для анализа или исследования его структуры, или определения свойств, отражающая его химический состав или структуру, или свойства. В зависимости от способа получения различают следующие виды проб: разовая, точечная (единичная, частная), мгновенная, суточная и т.п. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: исходная, промежуточная, объединенная, средняя, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: рабочая, контрольная, резервная, арбитражная и др.

Подготовка пробы – совокупность процедур, проводимых с целью подготовки пробы вещества объекта аналитического контроля к определению его состава, структуры или свойств. Процедура подготовки пробы вещества или материала обычно включает в себя две стадии – предварительную и окончательную.

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

Количественный анализ вещества – экспериментальное определение содержания одного или нескольких аналитов в веществе объекта аналитического контроля. Количественный анализ вещества или материалов рассматривают как специфический вид измерений.

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

Метод анализа вещества – способ получения информации о химическом составе вещества объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества. Примерами методов анализа вещества и материалов могут служить следующие методы: фотометрический, титриметрический, гравиметрический, масс-спектрометрический, потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, хроматографический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгено-флуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, активационный, иммуноферментный, метод изотопного разбавления и др.

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

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

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

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

Градуировка в химическом анализе вещества – экспериментальное установление градуировочной характеристики в химическом анализе вещества. Градуировочная характеристика, выраженная в виде формулы, графика или таблицы.

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

Чувствительность в анализе вещества 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 вещества 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.

Результат анализа пробы вещества – 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 (среднее арифметическое 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.

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

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

1.3.2. Специфические особенности количественного химического анализа

Количественный химический анализ состоит, как правило, из следующих стадий, приведенных на рисунке 1.2:



Рис. 1.2. Основные стадии количественного химического анализа

Методики количественного химического анализа отличаются от других методов измерений (физических, электрических и т.д.) следующими особенностями:

1. Химический анализ – очень часто разрушающий метод анализа.
2. Отбор и подготовка лабораторных проб может быть многостадийной, включающей отбор разовых проб, их смешивание, измельчение, сокращение, гомогенизацию. Например, пробы почв, кормов, зерна и т.д. Проба должна быть представительной, чтобы по анализу пробы можно было судить о составе всей партии в целом.
3. Требуется дополнительная стадия подготовки пробы (в большинстве методов анализа) для разрушения матрицы пробы, для устранения влияния мешающих компонентов. Часто пробу требуется переводить в другое агрегатное состояние, например, в раствор, в котором определяют содержание компонента (аналита) или компонентов.

4. Погрешности стадии отбора и подготовки проб намного больше, чем погрешности измерений аналитического сигнала. Если всю погрешность принять равной 100 %, то на стадию отбора проб приходится от 40 до 70 %, на стадию подготовки проб – от 20 до 40 %, на выполнение измерений – от 5 до 10 %.

Перечисленные особенности вносят коррективы в метрологическое обеспечение анализа, в частности – в метрологические характеристики методик анализа, которые рассмотрены ниже.

1.4. Метрологические характеристики в аналитическом контроле

1.4.1. Основные термины и определения

Рассмотрим некоторые термины и определения, сформулированные в документах по стандартизации: ГОСТ Р 8.563-2009, ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 76-2014, РМГ 29-2013, Р 50.1.060-2006, Р 50.2.090-2013, относящихся к метрологическим характеристикам методик измерений и результатов аналитического контроля.

Методика измерений – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленной характеристикой погрешности (неопределенностью). В законе "Об обеспечении единства измерений" указывается, что **методика (метод) измерений** – это совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности. Показатели точности являются обобщенным понятием погрешности и неопределенности. Обычно методика измерений регламентируется каким-либо нормативным документом.

Методика количественного химического анализа – совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа с установленными показателями точности. Методика количественного химического анализа представляет собой разновидность методики измерений. В качестве измеряемой характеристики принимают содержание одного или нескольких компонентов объекта анализа.

В настоящем издании методика измерений и методика анализа используются как синонимы.

Показатели качества методики анализа – значения неопределенности или приписанной характеристики погрешности методики анализа и составляющих неопределенности или характеристики погрешности. К показателям качества методики анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности (если методика предназначена для применения в одной лаборатории), а также, при

необходимости, другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределенности или погрешности измерений, получаемых по методике анализа.

Показатели качества результатов анализа (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории) – установленные значения неопределенности или характеристики погрешности и составляющих неопределенности или характеристики погрешности для любого результата из совокупности результатов анализа, полученного при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории (далее – характеристики погрешности результатов анализа и ее составляющих). К показателям качества результатов анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа, а также, при необходимости, другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределенности или характеристику погрешности измерений, получаемых при реализации методики в конкретной лаборатории.

Принятое опорное значение – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения. Оно может быть получено как теоретическое или научно установленное значение; как приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах национальной или международной организации; как согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы; как математическое ожидание (общее среднее значение) заданной совокупности результатов измерений. Это понятие не используется в концепции неопределенности.

В аналитических лабораториях при контроле качества показателей качества методик анализа в качестве опорного значения часто принимают аттестованное значение стандартного образца или аттестованной смеси.

В некоторых случаях в качестве опорного значения могут быть использованы данные лаборатории, получающей результаты анализа с максимальной точностью и выбранной на основе установленных обоснованных критериев или как средний результат межлабораторных сличений.

Точность – степень близости результата измерений к принятому опорному значению. Понятие "точность измерений" описывает качество измерений в целом, объединяя понятия правильность и прецизионность измерений.

Погрешность (результата измерения или анализа) – разность между измеренным значением величины и опорным значением величины. Погрешность измерения складывается из случайной и систематической погрешностей.

Неопределенность – неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых измеряемой величине на основании измерительной информации.

Неопределенность – параметр, связанный с результатом измерений, характеризующий рассеяние значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине. Неопределенность измерений включает в себя

в общем случае несколько составляющих. Некоторые из этих составляющих могут быть оценены по статистическим распределениям результатов серии измерений и охарактеризованы экспериментальным стандартным отклонением. Другие составляющие, которые также могут быть охарактеризованы стандартными отклонениями, оцениваются на основе предположений о распределении вероятностей, основанных на экспериментальной или другой информации.

Расширенная неопределенность – величина, определяемая интервалом вокруг математического ожидания результатов измерений, охватывающим большую долю распределения значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине. Эта доля может быть определена через доверительную вероятность или уровень доверия интервала. Чтобы связать определенный уровень доверия с интервалом расширенной неопределенности, необходимы предположения (в явной или неявной форме) о характере распределения вероятностей результатов измерений и их суммарной стандартной неопределенности. Уровень доверия, который соответствует этому интервалу, может соответствовать действительности только в той степени, в какой могут быть справедливы предположения. Расширенную неопределенность часто называют полной неопределенностью.

Бюджет неопределенности – список источников неопределенности с соответствующими им стандартными неопределенностями, собранный для определения суммарной стандартной неопределенности результата измерений.

Суммарная стандартная неопределенность – стандартная неопределенность результата измерений, полученного через значения нескольких других величин, равная положительному квадратному корню из суммы членов, представляющих собой дисперсии или ковариации этих других величин, взятых с весами, соответствующими степени влияния этих величин на результат измерений.

Коэффициент охвата – числовой коэффициент, используемый как множитель суммарной стандартной неопределенности при определении расширенной неопределенности. Коэффициент охвата k находится обычно в диапазоне от 2 (для доверительной вероятности 95 %) до 3 (для доверительной вероятности 99 %). Обычно принимают значение, равное 2.

Правильность – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению. Меру правильности обычно выражают в терминах систематической погрешности или смещения.

Смещение – разность между математическим ожиданием результатов измерений (наблюдений) и принятым опорным значением. Смещение является общей систематической погрешностью.

Систематическая погрешность – разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным или принятым опорным значением.

Систематическая погрешность лаборатории при реализации конкретного метода измерений – разность между математическим ожиданием результатов измерений в отдельной лаборатории и истинным или 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 принятым опорным значением измеряемой характеристики.

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

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

Прецизионность зависит от распределения случайных ошибок и не связана ни с истинным, ни с заданным значениями. Мету прецизионности обычно выражают в терминах рассеяния и вычисляют как стандартное отклонение результатов наблюдений. Малой прецизионности соответствует большое стандартное отклонение. Независимость результатов наблюдений означает, что результаты получены таким образом, что отсутствует влияние предыдущих результатов на том же самом или аналогичном объекте наблюдений. Количественные меры прецизионности решающим образом зависят от принятых условий.

Понятие прецизионность измерений используется для определения понятий повторяемости измерений, внутрिलाбораторной (промежуточной) прецизионности измерений и воспроизводимости измерений.

Повторяемость – прецизионность в условиях повторяемости.

Условия повторяемости (сходимости) – условия, при которых независимые результаты измерений 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.

Можно сказать, что **повторяемость (сходимость) результатов измерений** – это степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений), т.е. одним и тем же методом на идентичных объектах, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Среднеквадратическое отклонение повторяемости – среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов измерений, полученных в условиях повторяемости. Здесь СКО является мерой рассеяния единичных результатов измерений (X_i) относительно среднеарифметического (X_{np}) в условиях повторяемости

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{\text{пр}})^2}{n - 1}}.$$

Стандартное (среднее квадратическое) отклонение повторяемости – стандартное отклонение результатов наблюдений, полученных в условиях повторяемости. Это мера рассеяния результатов наблюдений в условиях повторяемости. При достаточно большом (более 60) числе результатов эту величину принимают за показатель повторяемости.

Предел повторяемости – значение, которое с доверительной вероятностью 95 % не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух измерений, полученными в условиях повторяемости. Другими словами можно сказать, что предел повторяемости – это максимальное допускаемое расхождение между результатами параллельных определений.

Воспроизводимость – прецизионность в условиях воспроизводимости.

Условия воспроизводимости – условия, при которых результаты измерений 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. Здесь СКО является мерой рассеяния результатов измерений в условиях воспроизводимости.

Стандартное (среднее квадратическое) отклонение воспроизводимости – стандартное отклонение результатов наблюдений, полученных в условиях воспроизводимости. Это мера рассеяния распределения результатов наблюдений в условиях воспроизводимости. При достаточно большом (более 60) числе результатов эту величину принимают за показатель воспроизводимости.

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

Промежуточная прецизионность – прецизионность измерений в фиксированных условиях промежуточной прецизионности измерений, то есть в условиях, когда варьируются не все факторы, влияющие на разброс результатов анализа, а конкретно указанные.

Внутрилабораторная прецизионность – прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации всех факторов (разное время, разные ана-

литики, разные партии реактивов и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

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

Результат измерений (анализа) – значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода (методики) измерений. Результат измерения может быть представлен **измеренным значением величины** с указанием соответствующего показателя точности. К показателям точности относятся, например, среднее квадратическое отклонение, доверительные границы погрешности, стандартная неопределенность измерений, суммарная стандартная и расширенная неопределенности.

Некоторые из вышеперечисленных понятий и определений объяснены более подробно в других разделах настоящего издания.

1.4.2. Погрешность и неопределенность измерений и причины их возникновения

В последнее время наряду с термином "погрешность" ("характеристика погрешности") используется понятие "неопределенность" измерений [20–27], связь и соотношение между которыми широко обсуждалось в кругу метрологов и аналитиков, поскольку есть приверженцы применения как первого, так и второго понятия.

Отметим, что неопределенность (измерения) – есть параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые достаточно обоснованно могли бы быть приписаны измеряемой величине. Погрешность (измерения) – отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины; она имеет определенную величину и знак (или "+", или "-"). Характеристика погрешности – это параметр, имеющий знак " $\pm$ ", связанный с результатом измерений, и характеризующий границы погрешности, которые могут быть у измеряемой величины, при определенной доверительной вероятности (обычно 95 %). Эти разные понятия нужно правильно применять в соответствии с их определениями.

Устанавливаемые по ГОСТ Р ИСО 5725-2002 показатели погрешности точности (правильности и прецизионности) выражают **точность в статистическом смысле**, т.е. близость полученных в оценочном эксперименте результатов измерений к принятому в этом эксперименте опорному значению. Неопределенность измерений выражает **точность в метрологическом смысле** – как близость результата к неизвестному истинному значению [25].

При разработке методики анализа обычно аттестованное значение образца для контроля известно, поэтому вполне правомерно говорить о характеристиках погрешности. При анализе рабочей пробы истинное значение аналита нам неизвестно, поэтому результат анализа рабочей пробы вполне правомерно характеризовать расширенной неопределенностью. В ПМГ 96-2009 (приложение А) говорится, что неопределенность – это величина, совпадающая по модулю с погрешностью измерений, но противоположная ей по знаку, то

есть числовое значение характеристики погрешности и расширенной неопределенности одинаково. Хотя интерпретации этих понятий принципиально отличаются, но алгоритмы и результаты оценок погрешности и неопределенности весьма близки [27].

Следует отметить существующий РМГ 91-2009 "ГСИ. Совместное использование понятий "погрешность измерения" и "неопределенность измерения", который приводит в соответствие применения терминов и определений.

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

Различают "стандартную неопределенность результата измерений" и "расширенную неопределенность".

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

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

Из данных понятий и определений следует, что расширенная неопределенность, по сути, является приписанной характеристикой погрешности методики анализа [27].

Погрешности обычно классифицируют по различным признакам:

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

К типичным составляющим погрешностей измерений в соответствии со стандартом ГОСТ Р 8.563-2009 относятся:

1. Методические составляющие погрешности измерений, среди которых можно выделить:
 - неадекватность контролируемому объекту модели, параметры которой принимаются в качестве измеряемых величин;
 - отклонения от принятых значений аргументов функции, связывающей измеряемую величину с величиной на "входе" средства измерений;

- отклонения от принятых значений разницы между значениями измеряемой величины на входе средства измерений и в точке отбора;
 - погрешность из-за эффектов квантования;
 - отличие алгоритма вычислений от функции, строго связывающей результаты наблюдений с измеряемой величиной;
 - погрешности, возникающие при отборе и приготовлении проб;
 - погрешности, вызываемые мешающим влиянием факторов пробы (мешающие компоненты пробы, дисперсность, пористость и т.п.).
2. Инструментальные составляющие погрешности измерений:
- основные погрешности и дополнительные статистические погрешности средств измерений, вызываемые медленно меняющимися внешними влияющими величинами;
 - погрешности, вызываемые ограниченной разрешающей способностью средств измерений;
 - динамические погрешности средств измерений (погрешности, вызываемые инерционными свойствами средств измерений);
 - погрешности, вызываемые взаимодействием средства измерений с объектом измерений и подключаемыми на его вход или выход средствами измерений;
 - погрешности передачи измерительной информации.
3. Погрешности, вносимые оператором (субъективные погрешности):
- погрешности считывания значений измеряемой величины со шкал и диаграмм;
 - погрешности обработки диаграмм без применения технического средства (при усреднении, суммировании измеренных значений и т.п.);
 - погрешности, вызванные воздействием оператора на объект и средства измерений (искажения температурного поля, механические воздействия).

В соответствии с "Руководством по выражению неопределенности измерений" [23], с целью обнаружения возможных источников погрешности или неопределенности в какой-либо аналитической процедуре полезно разбить анализ на ряд общих стадий:

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

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

1. Пробоотбор.

- Оценка однородности.

- Требуется ли несколько проб из разных частей партии?
 - Находится ли материал в статическом 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. *Приготовление пробы.*
- Процедура для обеспечения представительности проб.
 - Растворение.
 - Экстрагирование.
 - Загрязнение.
 - Химические процессы.
 - Погрешности при разбавлении.
 - Концентрирование.
 - Контроль влияния формы существования компонента.
3. *Введение аттестованных стандартных образцов в измерительную систему.*
- Перегрузка в автоматизированных анализаторах.
 - Погрешности аттестованных стандартных образцов.
 - Соответствие стандартных образцов и анализируемой пробы.
4. *Градуировка прибора.*
- Погрешности градуировки прибора при использовании аттестованных стандартных образцов.
 - Соответствие анализируемой пробы и вещества для градуировки.
 - Изменение градуировочной зависимости от времени.
5. *Анализ.*
- Влияние оператора (например, дальтонизм, параллакс), другие систематические погрешности.
 - Исключение загрязнения пробы и перекрестного загрязнения.
 - Чистота реактивов.
 - Установка параметров на приборе.
6. *Обработка результатов.*
- Усреднение.
 - Контроль за округлением и отбрасыванием "лишних" цифр.
 - Статистика.
 - Алгоритмы обработки (подбор модели, например, метод наименьших квадратов).
 - Арифметические ошибки.
7. *Представление результатов.*
- Окончательный результат.
 - Оценка неопределенности или погрешности.
 - Доверительный уровень.
8. *Интерпретация результатов:*

- В отношении пределов/границ.
- Соответствие требованиям нормативной документации.
- Пригодность для конкретной цели.

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

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

Все виды составляющих погрешностей должны быть учтены, а сами они 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.

1.4.3. Характеристики погрешности методики анализа и их составляющие

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

Численные значения показателей точности методики указываются разработчиком методики в свидетельстве ее аттестации. Они получены, как правило, путем проведения межлабораторного эксперимента с участием нескольких лабораторий с использованием образцов для оценивания. Схема получения результатов анализа (измерений) при проведении такого эксперимента представлена на рисунке 1.3.

На рисунке 1.3 использованы следующие обозначения:

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

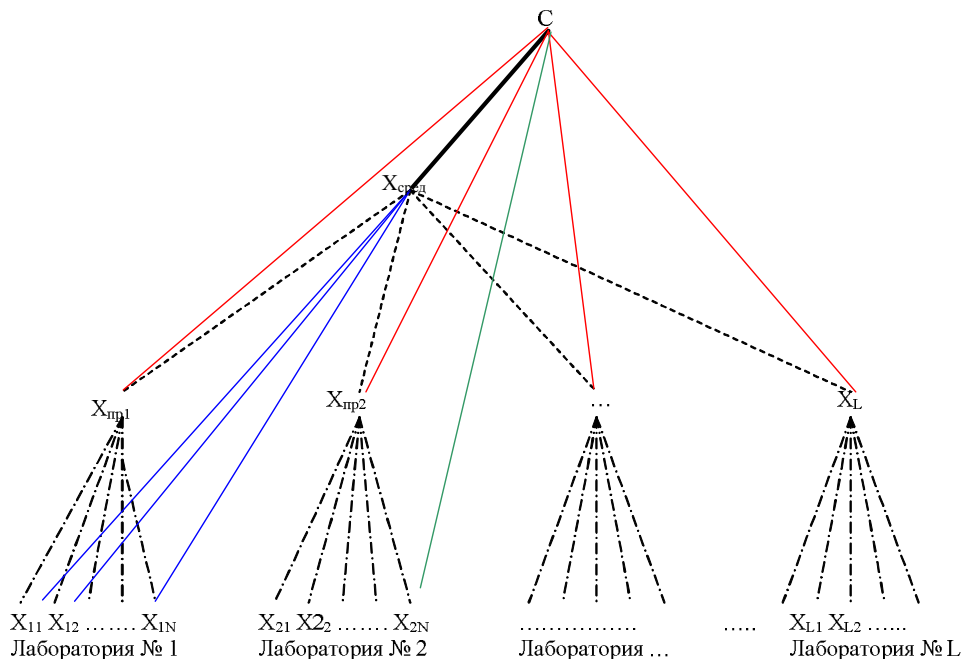


Рис. 1.3. Схема получения результатов анализа одного образца в различных лабораториях при разработке методики измерений

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

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

Отрезок $X_{np1}C$ – характеризует **правильность или систематическую погрешность первой лаборатории**; вектор $X_{np2}C$ – второй лаборатории и т.д.

Отрезок $X_{np1}X_{сред}$ – показывает **лабораторную составляющую систематической погрешности**. Это, с одной стороны, разность между математическим ожиданием результатов анализа, полученных в отдельной лаборатории

и математическим ожиданием результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику; с другой стороны – это разность между систематической погрешностью лаборатории и систематической погрешностью методики анализа.

Результаты в каждой L -й лаборатории получены в условиях повторяемости, поэтому разброс параллельных результатов вокруг их среднего характеризует **повторяемость методики** (описывается векторами: $X_{11}X_{np1}$, $X_{12}X_{np1}$, ..., $X_{1N}X_{np1}$) для каждой лаборатории. Эти вектора характеризуют случайную погрешность, применительно к результатам анализа, полученным в условиях повторяемости (повторяемость).

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

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

К составляющим характеристик погрешности также относятся термины: предел повторяемости и предел воспроизводимости.

Предел повторяемости – это есть допускаемое (для принятой вероятности) абсолютное расхождение между результатами параллельных анализов, полученных в условиях повторяемости.

Предел воспроизводимости – допускаемое для принятой вероятности абсолютное расхождение между результатами, полученными в разных лабораториях. Ранее под этим понятием использовался норматив контроля воспроизводимости (D) и он использовался часто как для разных лабораторий, так и для разных условий 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 внутрिलाбораторной прецизионности".

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 позволяет рассчитывать показатели повторяемости, воспроизводимости и правильности методики анализа. В этом документе приведены схемы для стандартизованных методик и для альтернативных методов. Недостатком ГОСТ Р ИСО 5725-2002, на наш взгляд, является то, что в нем 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 стандартных образцов.

Итак, к **показателям качества методики** или к характеристикам погрешности относятся такие понятия, как точность, правильность, повторяе-

мость, воспроизводимость. Эти показатели рассматриваются и оцениваются при разработке и аттестации методик анализа.

Разработчикам методик количественного химического анализа следует иметь в виду, что оценивание характеристик погрешности проводится согласно требованиям следующих документов:

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

РМГ 61-2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

РМГ 62-2003 ГСИ. Обеспечение эффективности измерений при управлении техно-логическими процессами. Оценивание погрешности измерений при ограниченной исходной информации.

Р 50.2.038-2004 ГСИ. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений.

РМГ 91-2009 ГСИ. Совместное использование понятий "погрешность измерения" и "неопределенность измерения". Общие принципы.

ГОСТ Р 8.736-2011 ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

ГОСТ Р ЕН 482-2012 Воздух рабочей зоны. Общие требования к характеристикам методик измерений содержания химических веществ.

1.4.4. Бюджет неопределенности методики измерений

Первым этапом оценивания неопределенности методики или метода измерений является составление причинно-следственной диаграммы для выявления отдельных случайных и неслучайных составляющих неопределенности. После упрощения, необходимого для исключения повторов, окончательная диаграмма может быть использована для выявления составляющих, по которым требуется оценка неопределенности.

В качестве примера можно рассмотреть этапы вычисления неопределенности измерения, приведенные в ГОСТ Р ЕН 482-2012 "Воздух рабочей зоны. Общие требования к характеристикам методик измерений содержания химических веществ".

Методы измерений, применяемые для оценки качества воздуха рабочей зоны, обычно состоят из двух основных этапов: отбор и анализ проб. Каждый из них имеет неопределенность, включающую случайную и неслучайную составляющие

- на стадии отбора проб:
 - 1) неопределенность, связанная с объемом отобранного воздуха;
 - 2) неопределенность, связанная с эффективностью отбора проб;
 - 3) неопределенность, связанная с транспортированием и хранением проб;
- на стадии анализа:
 - 1) неопределенность, связанная с методом извлечения;
 - 2) неопределенность, связанная с изменчивостью метода анализа;
 - 3) неопределенность, связанная с градуировкой;
 - 4) неопределенность, связанная с дрейфом выходного сигнала.

Неопределенность каждой из этих составляющих оценивают или вычисляют, а затем объединяют для получения оценки неопределенности метода измерений в целом.

Рассмотрим другой способ оценивания неопределенности измерений, который приведен в стандарте ГОСТ Р 54502-2011/ ISO/TS 19036:2006 "Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Руководство по оценке неопределенности измерений при количественных определениях". Этот способ предусматривает использование так называемого глобального подхода при оценке неопределенности измерений.

Он основан на обеспечении при эксперименте всеохватывающей допустимой вариабельности аналитического процесса, обуславливающей варьирование результатов измерений. Всеохватывающая вариабельность означает, что в изучение вовлечены как наблюдаемая прецизионность (случайная составляющая), так и смещение (систематическая составляющая).

Глобальный подход при оценке неопределенности результата измерения происходит из экспериментальной оценки стандартного отклонения воспроизводимости финального результата полностью выполненной процедуры измерений. Это стандартное отклонение соответствует суммарной стандартной неопределенности.

Глобальный подход может рассматриваться как реализация концепции "черный ящик", что иллюстрирует рисунок 1.4, где идентифицированы основные источники неопределенности измерений в анализе проб. Такая диаграмма может быть полезной при идентификации источников неопределенности при решении вопроса, относятся они или нет к данному конкретному случаю выбранного способа оценивания.

Указанная на рисунке 1.4 операция "Отбор проб" (т.е. извлечение проб продукции из партии, предъявленной на испытания) вносит существенную (если не основную) долю в общую погрешность измерений, но эта часть неопределенности измерений не связана с реализацией самой процедуры измерений. Поэтому под операцией "Отбор проб" понимают и исследуют опера-

цию "Отбор аналитической пробы", которая означает извлечение из пробы, представленной на анализ (или из одной из единиц продукции, взятых из партии), некоторой порции, которая будет подвергнута испытаниям.

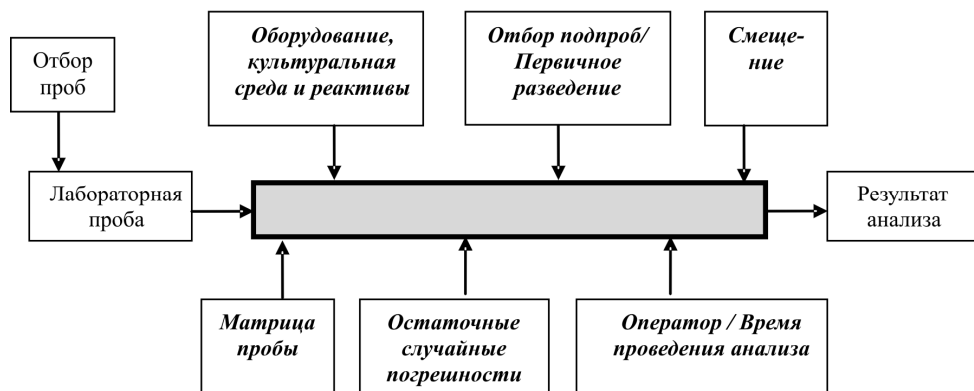


Рис. 1.4. Диаграмма основных источников неопределенности при анализе проб веществ и материалов и подход "черный ящик" при оценке неопределенности измерений

Эта порция идет на приготовление исходной аналитической пробы, используемой в методике количественного анализа. Главными источниками неопределенности, возникающей в процессе аналитической работы, являются источники "Оператор/время проведения анализа" и "Оборудование, культуральная среда и реактивы". Наконец, "Остаточные случайные погрешности" – это те, которые не могут быть объяснены действием оговоренных выше факторов, и они обычно оцениваются внутри конкретной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности и повторяемости.

Следует иметь в виду, что применение глобального подхода требует, чтобы при использовании его результатов имелась возможность подтвердить, что процедура анализа была под контролем.

Далее необходимо рассмотрение смещения. Решается вопрос о методе расчета величины смещения. Часто бывает такая ситуация, что даже если применяются стандартные образцы или используются данные межлабораторных испытаний, оценена может быть только некая часть смещения.

Однако, даже если систематическая составляющая неопределенности измерений формально не оценивается, можно сказать, что величина лабораторного смещения находится под контролем, будучи отслеживаемой путем участия лаборатории, например, в межлабораторных испытаниях по данной методике при оценке технической компетентности или путем проведения испытаний с использованием стандартных образцов.

Для разработчиков методик количественного химического анализа следует иметь в виду, что приведенные выше показатели качества методики в виде неопределенности рассматриваются и оцениваются согласно требованиям следующих документов:

ГОСТ 34100.1-2017/ISO/IEC Guide 98-1:2009 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения.

ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения.

ГОСТ Р ИСО 21748-2012 Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений.

1.4.5. Формы представления показателей качества методики анализа

Разработчик методики в документах на методики анализа должен представить приписанные количественные значения показателей качества в виде характеристики погрешности или расширенной неопределенности. Они же указываются их и в свидетельствах об аттестации методики анализа. Приписанные характеристики показателей качества методики являются гарантированными характеристиками. Это означает, что разработчики методики гарантируют, что любой оператор, работая строго по документу на данную методику, будет получать результаты анализа с погрешностью (неопределенностью), не превышающей приписанную или гарантированную.

Формы представления показателей качества методики анализа, формирующих показатель точности (неопределенности) в соответствии с РМГ 61-2010 приведены ниже в таблице 1.1.

Следует отметить, что проблемы и сравнение двух подходов к представлению показателей качества методики количественного химического анализа были представлены еще в 2008 г. в рекомендации Р 50.2.060-2008, затем в ряде других документах. Сравнительный анализ показывает, что каким бы подходом не пользовался разработчик методики, количественные численные значения показателей качества получаются практически одинаковыми. При этом можно утверждать, что численно имеем следующее: приписанная характеристика погрешности методики анализа практически равна расширенной неопределенности, т.е. $\Delta = U$; показатель правильности методики анализа практически равен расширенной неопределенности значения смещения методики анализа, т.е. $\Delta_c = U_\theta$; СКО погрешности методики анализа практически равно суммарной стандартной неопределенности методики анализа $\sigma_\Delta = u_c$.

Как видно из материала, представленного выше, формы представления показателей качества могут быть разными, исходя из подхода их оценивания.

Таблица 1.1. Номенклатура и формы представления показателей качества методики анализа

Качественная характеристика анализа	Показатель качества (количественная характеристика) методики анализа	Формы представления показателей качества методики анализа		Форма оценки показателя качества
		Приписанная характеристика погрешности, характеристики составляющих погрешности	Расширенная неопределенность, составляющие расширенной неопределенности	
Точность	Показатель точности методики анализа – значение расширенной неопределенности (приписанной характеристике погрешности) методики анализа	Границы (Δ_n , Δ_0), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, находится с принятой вероятностью P , или $\pm\Delta$, P , при $\Delta = \Delta_n = \Delta_0 = Z\sigma_\Delta$, где Z – квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P	Расширенная неопределенность U , принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, $U = ku_c$, где k – коэффициент охвата, зависящий от P	Интервальная оценка показателя точности

Продолжение таблицы 1.1

		Среднее квадратическое отклонение – σ_{Δ} погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа	u_c , суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого результатов анализа, получаемых по данной методике	Точечная оценка показателя точности
Правильность	Показатель правильности методики анализа – значение неопределенности смещения (приписанной характеристике систематической погрешности) методики анализа	Границы ($\Delta_{c,\mu}$, $\Delta_{c,\sigma}$), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P , или $\pm\Delta_c, P$, где $\Delta_{c,\sigma} = \Delta_{c,\mu} = \Delta_c = Z\sigma_{\Delta c}$	Расширенная неопределенность значения смещения U_b , принятая для любого результатов анализа, получаемых по данной методике $U_b = k u_{b0}$	Интервальная оценка показателя правильности
		Среднее квадратическое отклонение неисклоченной систематической погрешности методики анализа – $\sigma_{\Delta c}$	Стандартная неопределенность значения смещения u_{b0} , принятая для любого результатов анализа, получаемых по данной методике	Точечная оценка показателя правильности

Продолжение таблицы 1.1

Повторяемость	Показатель повторяемости методики анализа – значение неопределенности (приписанной характеристике случайной погрешности) результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости	Предел повторяемости – r_n для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа		Интервальная оценка показателя повторяемости
		Среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости – σ_r	Стандартная неопределенность – u_r , характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости	Точечная оценка показателя повторяемости
Воспроизводимость	Показатель воспроизводимости методики анализа – значение неопределенности (приписанной характеристике случайной погрешности) результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости	Предел воспроизводимости – R для двух результатов анализа		Интервальная оценка показателя воспроизводимости
		Среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости, – σ_R	Стандартная неопределенность – u_R , характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости	Точечная оценка показателя воспроизводимости

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 позволяет рассчитывать показатели повторяемости, воспроизводимости и правильности методики анализа. В этом же документе приведены схемы для стандартизованных методик и для альтернативных методов.

Недостатком ГОСТ Р ИСО 5725-2002, на наш взгляд, является то, что в нем нет формул для расчета общей характеристики погрешности из составляющих, а также то, что используется только один алгоритм оценивания составляющих показателей точности – это метод с использованием стандартных образцов.

В Российской Федерации с учетом возможностей и накопленного опыта по оцениванию характеристик погрешности Уральским НИИ метрологии рекомендован РМГ 61-2010, который дополняет ГОСТ Р ИСО 5725-2002. В нем приведены методы оценивания показателей точности, исходя из численных значений показателей воспроизводимости и правильности методики. Кроме того, дополнительно к методу с использованием образцов для оценивания предлагаются другие алгоритмы: с использованием метода добавок, метода разбавления, метода разбавления и добавки, с использованием другой аттестованной методики и т.д.

Альтернативным подходом к оцениванию характеристик погрешностей является оценивание неопределенности результатов, изложенные в документах "Руководство по выражению неопределенности измерений" и "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях" [23, 24].

Подробное исследование составляющих бюджета неопределенности выполняется только на этапе разработки методики анализа. Для испытательных лабораторий эта информация является только справочной, поскольку в испытательных лабораториях, как правило, нет специалистов, разбирающихся в нюансах всех методов, и нет времени на оценку отдельных вкладов в общую неопределенность методики анализа.

Аккредитованные лаборатории работают с аттестованными методиками анализа, которые могут характеризоваться как характеристиками погрешности, так и составляющими неопределенностью. В соответствии с документами Р 50.2.060-2008 и ПМГ 96-2009, с ними надо работать одинаково, поскольку по численным значениям они практически не отличаются. Поэтому в дальнейшем речь будет вестись в основном о характеристиках погрешности.

1.4.6. Характеристики погрешности результатов анализа (измерений)

Методики количественного химического анализа применяют в строгом соответствии с их назначением и областью применения, которые регламентированы в утвержденном документе на методику. Однако каждая конкретная лаборатория имеет индивидуальный персонал, оборудование и опыт работы сотрудников. Поэтому нельзя говорить об одинаковом качестве получения результатов анализа (измерений) в различных лабораториях. Каждая лаборатория имеет свои случайные и систематические характеристики погрешно-

сти, а поэтому должна экспериментально обосновать свои показатели качества результатов анализа.

Рассмотрим эти показатели качества. Разберем схему (рис. 1.5) получения результатов измерений в конкретной лаборатории с учетом характеристик погрешности.

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 предполагает, что характеристики погрешности результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории должны быть установлены, т.е. оценены, при внедрении или постановке конкретной методики в данной лаборатории. И эти характеристики называются **показателями качества (точности) результатов анализа (измерений)**. Они оцениваются в лаборатории расчетным способом или путем проведения внутрилабораторного эксперимента при постановке новой методики в лаборатории с участием нескольких сотрудников лаборатории с варьированием различных факторов (время, приборы, реактивы и т.д.). Схема получения результатов измерений (анализа) при проведении такого эксперимента с использованием одного стандартного образца приведена на рисунке 1.5.

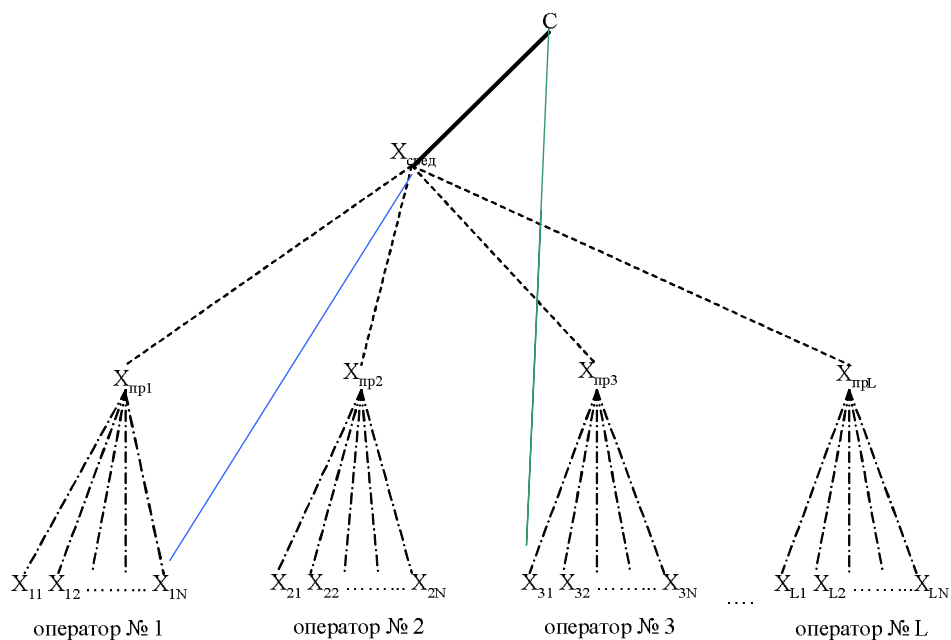


Рис. 1.5. Схема получения результатов анализа при внедрении методики в лаборатории

На рисунке 1.5 использованы следующие обозначения:

C – аттестованное значение стандартного образца.

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

Отрезок $X_{1N}X_{сред}$ показывает, как каждый результат единичного определения разбросан вокруг среднего из средних (**внутрिलाбораторная прецизионность**). Внутрिलाбораторная прецизионность складывается из повторяемости и лабораторной составляющей систематической погрешности.

Отрезок $X_{нр1}X_{сред}$ характеризует эту **лабораторную составляющую систематической погрешности**.

Отрезок $X_{сред}C$ показывает **правильность результатов**, т.е. степень близости среднего из средних результатов анализа к принятому опорному значению. Правильность и внутрिलाбораторная прецизионность есть составляющие **показателя точности**.

Отрезок $X_{31}C$ характеризует **точность любого результата анализа** (измерений).

Аналогичную схему можно представить и при рассмотрении показателей качества результатов анализа в виде расширенной неопределенности и ее составляющих.

Номенклатура и формы представления показателей качества результатов анализа при реализации методик в конкретной лаборатории, согласно РМГ 76-2014, приведены ниже в таблице 1.2.

Показатели качества результатов анализа должны быть оценены в каждой конкретной лаборатории при внедрении любой новой методики.

Целью такого внедрения является подтверждение того, что условия лаборатории соответствуют требованиям документа на методику. Если при реализации методики в лаборатории, оцененные значения показателей качества результатов анализа будут иметь значения, которые не превышают приписанных, то в дальнейшем лаборатория вправе выдавать результаты анализа со своим оцененным показателем качества. Это характеризует более высокую компетентность и ответственность лаборатории за качество своих результатов анализа.

Таблица 1.2. Показатели качества результатов анализа в виде характеристики погрешности и ее составляющих и в виде расширенной неопределенности и ее составляющих

Показатель точности результатов анализа в виде значения характеристик погрешности результатов анализа:
Интервальная оценка: границы ($\Delta_{л,н} = \Delta_{л,в}$), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики, находится с принятой вероятностью P, или $\pm\Delta_{л, P}$: $\Delta_{л} = \Delta_{л,н} = \Delta_{л,в} = Z \sigma_{\Delta_{л}},$ где Z – квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P.
Точечная оценка: $\sigma_{\Delta_{л}}$ – СКО погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики.

Продолжение таблицы 1.2

Показатель точности результатов анализа в виде значения неопределенности результатов анализа:
Интервальная оценка: расширенная неопределенность U_L, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, в конкретной лаборатории: $U_L = k u_{c,L},$ где k – коэффициент охвата.
Точечная оценка: $u_{c,L}$ – суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого результата из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики.
Показатель правильности результатов анализа в виде значения характеристики систематической погрешности лаборатории:
Интервальная оценка: границы ($\Delta_{c,L,H}$, $\Delta_{c,L,G}$), в которых систематическая погрешность лаборатории находится с принятой вероятностью P, или $\pm \Delta_{c,L}$, P, $\Delta_{c,L} = \Delta_{c,L,H} = \Delta_{c,L,G} = Z \sigma_{\Delta c,L}$
Точечная оценка: $\sigma_{\Delta c,L}$ – СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории.
Показатель правильности результатов анализа в виде значения неопределенности смещения лаборатории:
Интервальная оценка: расширенная неопределенность значения смещения $U_{\theta,L}$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики: $U_{\theta,L} = k u_{\theta,L}.$
Точечная оценка: $u_{\theta,L}$ – стандартная неопределенность значения смещения, принятая для любого из совокупности результатов анализа, полученных в конкретной лаборатории при реализации методики.
Показатель повторяемости результатов анализа – значение характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в отдельной лаборатории:
Интервальная оценка: предел повторяемости – r_n для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории.
Точечная оценка: $\sigma_{r,L}$ – СКО результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в конкретной лаборатории.

Продолжение таблицы 1.2

Показатель повторяемости результатов анализа – значение неопределенности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости в отдельной лаборатории:
Интервальная оценка: предел повторяемости – $r_{n,l}$ для n результатов параллельных определений, установленных методикой анализа, полученных в конкретной лаборатории.
Точечная оценка: $u_{r,l}$ – стандартная неопределенность, характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости в конкретной лаборатории.
Показатель внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа – значение характеристики случайной погрешности результатов анализа, полученных в условиях внутрिलाбораторной прецизионности:
Интервальная оценка: предел внутрिलाбораторной прецизионности – R_l (для двух результатов анализа).
Точечная оценка: σ_{Rl} – СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрिलाбораторной прецизионности в конкретной лаборатории.
Показатель внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа – значение неопределенности результатов анализа, полученных в условиях внутрिलाбораторной прецизионности:
Интервальная оценка: предел внутрिलाбораторной прецизионности – R_l (для двух результатов анализа).
Точечная оценка: u_{Rl} – стандартная неопределенность, характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрिलाбораторной прецизионности в конкретной лаборатории.

Показатели качества результатов анализа являются исходной точкой для организации внутрिलाбораторного контроля в лаборатории по данной методике анализа, т.к. целью этого контроля является именно контроль этих показателей качества. В процессе внутрिलाбораторного контроля лаборатория экспериментально доказывает себе и заказчикам, что показатели качества методики, заявленные разработчиком, или показатели качества результатов анализа лаборатории не превышаются.

Глава 2

ВНЕДРЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА В ЛАБОРАТОРИИ

Основной задачей любой аналитической химической лаборатории является проведение количественного химического анализа. Анализ предполагает получение правильных, достоверных и точных результатов измерений, то есть результатов измерений с установленными показателями их качества. Основным инструментом при этом являются соответствующие методики количественного химического анализа. Методика количественного химического анализа представляет собой разновидность методики измерений. В методиках анализа в качестве измеряемой характеристики рассматривают количественное содержание одного или нескольких компонентов в объекте анализа. Они применяются при аналитическом контроле состава или свойств веществ, материалов, объектов окружающей среды, объектов технического регулирования, биологических и других объектов.

Методики количественного химического анализа имеют общую специфику, связанную с наличием и реализацией особых процедур, присущих количественному химическому анализу. К ним относятся следующие: различные процедуры отбора и стабилизации проб для разных объектов; особые условия хранения и транспортировки проб химически агрессивных объектов; специфические процедуры вскрытия проб (химическое, термическое разложение и т.п.); особые процедуры подготовки проб к анализу, связанные с переводом определяемого вещества (компонента) в удобное для измерения состояние (различные приемы экстракции, концентрирования) и др.

Каждая из вышеуказанных процедур может обусловить свой существенный вклад в общую характеристику погрешности (расширенную неопределенность) результатов анализа. Результаты анализов могут быть недостоверными, если какой-либо из перечисленных факторов не был достаточно хорошо изучен, оценен и учтен в процессе разработки методики.

2.1. Жизненный цикл методики анализа

Основным первоначальным этапом жизненного цикла любой методики измерений, включая и методики количественного химического анализа, является процесс разработки методики. Выше уже указывалось, что разрабатывают методики сотрудники научно-исследовательских организаций в рамках исследовательских работ или по запросам заказчиков. Разработкой методик занимаются и в центральных заводских лабораториях для нужд собственной

организации или предприятия. Проблемы разработки методик измерений лежат и перед другими структурами и организациями, которые предлагают новые подходы, методы, приборы и способы определения тех или иных показателей состава или свойств веществ и материалов.

Разработка методик измерений

С принятием технических регламентов в различных отраслях промышленности, а особенно в пищевой промышленности, особую актуальность приобретает проблема совершенствования доказательной базы при оценке соответствия продукции. Перед специалистами по стандартизации в различных отраслях промышленности стоит сложная задача – в сжатые сроки пересмотреть действующие и разработать большое количество новых методик измерений, особенно методик количественного химического анализа, необходимых для контроля безопасности и качества продукции.

Деятельность по разработке и аттестации методик измерений регламентируется рядом правовых и нормативных документов, таких как Федеральный Закон "Об обеспечении единства измерений", документами по стандартизации ГОСТ Р 8.563-2009, ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 61-2010, Р 50.2.090-2013 и ряд других документов, в том числе отраслевых.

В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009, **разработка методик измерений**, как правило, включает в себя следующее:

- формулирование измерительной задачи и описание измеряемой величины; предварительный отбор возможных методов решения измерительной задачи;
- выбор метода и средств измерений (в том числе стандартных образцов), вспомогательных устройств, материалов и реактивов;
- установление последовательности и содержания операций при подготовке и выполнении измерений, включая требования по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности и требования к квалификации операторов;
- организацию и проведение теоретических и экспериментальных исследований по оценке показателей точности разработанной методики измерений; экспериментальное опробование методик измерений; анализ соответствия показателей точности исходным требованиям;
- обработку промежуточных результатов измерений и вычисление окончательных результатов, полученных с помощью данной методики измерений;
- разработку процедур и установление нормативов контроля точности результатов измерений;
- разработку проекта документа на методику измерений;
- аттестацию методик измерений;
- утверждение и регистрацию документа на методику измерений, оформление свидетельства об аттестации;
- передачу сведений об аттестованных методиках измерений в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Аттестация методик анализа

Аттестацию методик измерений, относящихся к сфере государственного регулирования, проводят организации, аккредитованные на проведение работ по аттестации методик измерений. Сведения об аттестованных методиках измерений передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Следует отметить, что разработанная методика количественного химического анализа, применяемая в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, должна быть аттестована. Разработанная методика количественного анализа, не предназначенная для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, может быть аттестована в добровольном порядке.

Примечание

Отметим, что **аттестация методик измерений** – это исследование и подтверждение соответствия методик измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям. За рубежом нет термина "**аттестация методик**", вместо него используется термин "**валидация методик**" [26]. В последние годы и в российских документах по стандартизации (например, Р 50.2.090-2013) указывается, что валидация методик является неотъемлемой частью ее разработки, которую проводит разработчик методики или по его поручению – компетентная сторонняя организация.

Валидация методики измерений

Валидация методики измерений — это демонстрация пригодности методики для решения предполагаемых задач, то есть оценке ее соответствия целевому назначению или оценке пригодности по ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Согласно рекомендации по метрологии Р 50.2.090-2013: **валидация** методики количественного химического анализа – это документированная процедура подтверждения пригодности методики для достижения поставленных целей, включающая исследование и предоставление объективных доказательств того, что конкретные требования к специфическому целевому использованию методики выполняются. Валидируют уже разработанные методики. Валидацию методики осуществляет разработчик методики или пользователь, с привлечением специалистов-метрологов. Валидация – это заключительный этап разработки методики анализа. После валидации методика может применяться в конкретной лаборатории (если в конкретной лаборатории (не аккредитованной) может использоваться валидированная, но не аттестованная методика). Для аккредитованных лабораторий валидированная методика должна быть аттестована. Цели и объемы работ при валидации могут широко варьироваться.

Исходя из этого определения, можно считать, что термины "аттестация методик" и "валидация методик" близки по смыслу и означают "узаконение методики". Но валидироваться может неаттестованная ранее методика или аттестованная методика, если лаборатория решила изменить методику или применять для новых, скорректированных целей. Аттестация

методик – это всегда формализованная процедура установления стандартизированных показателей качества методики.

Валидация методик измерений — это одно из важных условий аккредитации лаборатории в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019.

Верификация методики измерений

В последнее время в практике использования методик измерений при проведении количественного химического анализа стал использоваться термин "верификация". По Р 50.2.090-2013 п. 7.5 верификация – это процедура внедрения аттестованной или валидированной методики анализа в конкретной лаборатории, например, в соответствии с рекомендациями Р 50.2.060-2008.

Дискуссия на эту тему представлена в журнале "Контроль качества продукции" № 9 за 2016 г.

На этапах валидации и аттестации методик анализа особое внимание уделяется метрологическим требованиям, которые предъявляются к методикам анализа.

Метрологические требования к методикам количественного химического анализа – это требования к влияющим на результат и на показатели точности процедуры измерений, предусмотренной методикой анализа, а также к условиям, при которых характеристики (параметры) должны быть обеспечены. К ним относятся требования к:

- виду и характеристикам измеряемого показателя;
- единицам измеряемой величины или показателя;
- диапазону измерений;
- точности измерений;
- обеспечению прослеживаемости результатов измерений;
- к условиям проведения измерений;
- к числу цифр в результате измерений, то есть к процедуре округления результатов измерений.

Следующим этапом жизненного цикла методики анализа (рис. 2.1), охарактеризованной показателями качества, является этап внедрения (верификации) методики в конкретной лаборатории.

Примечание

Внедрение может проходить по разным вариантам:

- а) выполнение специального эксперимента по РМГ 76-2014 (приложения А и Б);
- б) выполнение процедуры подтверждения установленным требованиям на методику по Р 50.2.060-2008 и началом эксплуатации методики анализа при параллельном выполнении внутрिलाбораторного контроля, для последующего расчета экспериментально обоснованных показателей качества результатов анализа;

- в) расчетное определение всех показателей качества методики анализа и начало эксплуатации методики при параллельном выполнении внутрилабораторного контроля, для последующего расчета экспериментально обоснованных показателей качества результатов анализа. Последний вариант не рекомендуется для аккредитованных лабораторий, так как не рекомендован действующими нормативными документами.

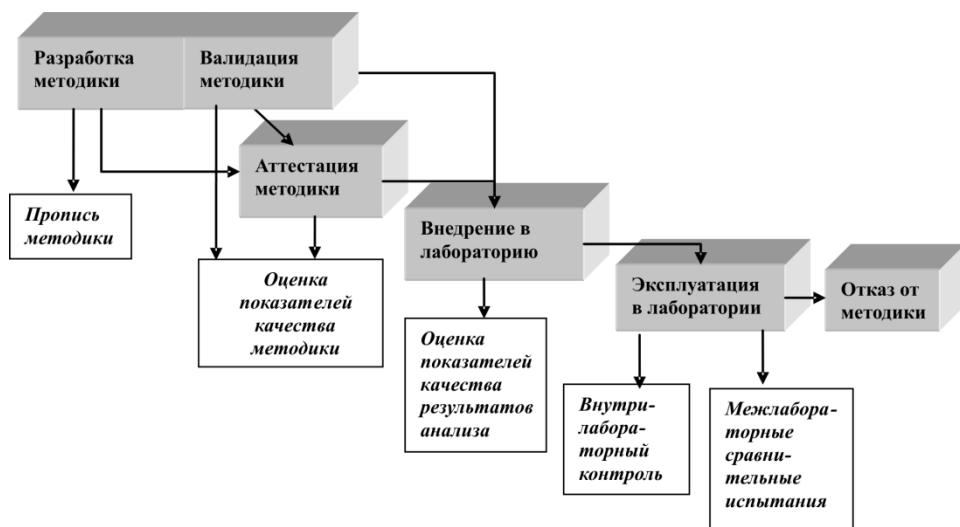


Рис. 2.1. Жизненный цикл методики анализа

Процедура внедрения оканчивается экспериментальной оценкой показателей качества результатов анализа по данной методике анализа, после этого методика переходит в этап полноценной эксплуатации.

На этапе эксплуатации методики анализа, для обеспечения достоверности характеристик погрешности своих результатов анализа, лаборатория организует систематическое выполнение процедур внутрилабораторного контроля и участие в межлабораторных сравнительных испытаниях, которые направлены на недопущение недостоверных результатов анализов.

В целом жизненный цикл методики анализа представлен на рисунке 2.1.

2.2. Этап внедрения методик анализа в жизненном цикле методики

С методикой анализа испытательная лаборатория начинает знакомиться при выборе ее для использования. Аккредитованные лаборатории должны работать только с аттестованными методиками. Если для целей лаборатории

методика в чем-то не подходит, то она должна быть доработана, модернизирована, для этого методика анализа подвергается валидации, которая может быть выполнена самой лабораторией или сторонней организацией. После валидации обновленная методика должна пройти аттестацию. Аттестованная методика должна пройти процедуру внедрения (верификации) в лаборатории.

Неаккредитованные лаборатории, а также аккредитованные лаборатории, но работающие по методикам анализа, не входящим в область аккредитации, могут сами разрабатывать и валидировать методики, без последующей аттестации, но все изменения в методиках они должны согласовывать со своими заказчиками (своим производством).

Этап внедрения методики анализа в лаборатории включает а) первичное обеспечение: приобретение нормативного документа на методику, приборов, химической посуды, реактивов, стандартных образцов; обучение персонала; и б) ввод методики в опытную эксплуатацию: подготовка посуды, приготовление растворов, проверка методики с холостыми пробами, градуировка прибора, построение градуировочной характеристики, отработка методики анализа с образцами контроля и с образцами проб с добавками компонента, оценка показателей качества результатов измерений. С точки зрения организации внутрिलाбораторного контроля наиболее важной является оценка показателей качества результатов измерений.

При внедрении аттестованных методик количественного химического анализа в аккредитованных лабораториях рекомендуется ориентироваться на процедуру подтверждения по Р 50.2.060-2008 и оценку показателей по РМГ 76-2014 Приложение Б. Процедуры в этих документах отличаются по ряду моментов:

- а) По условиям внедрения. Прежде всего Р 50.2.060-2008 рекомендуется для проведения в условиях повторяемости, т.е. весь эксперимент можно выполнить в короткое время и, в случае положительного результата, быстро ввести методику в эксплуатацию. Специальный эксперимент по РМГ 76-2014 выполняется в условиях внутрिलाбораторной прецизионности и может выполняться в течение длительного времени (месяц и более).
- б) По уровню освоения метода в лаборатории. Из вышесказанного следует, что Р 50.2.060-2008 можно использовать только для методик анализа, если метод анализа хорошо освоен лабораторией. Например, лаборатория использует ряд газохроматографических методик и собирается внедрить новую методику анализа на основе того же метода на том же оборудовании. Но если той же лаборатории надо внедрить методику на основе нового метода, например, тонкослойной хроматографии, то в этом случае одним днем никак не обойтись: надо закупить средства измерений (посуду, реактивы), обучить сотрудников. В этом случае естественен специальный эксперимент по РМГ 76-2014.
- в) По времени ввода методики в эксплуатацию. Процедура подтверждения по Р 50.2.060-2008 дает возможность начать работу по этой методике в тот же день, сопровождая результаты анализа характеристикой погрешно-

сти (расширенной неопределенностью), взятой из методики анализа. Окончательное внедрение будет завершено, когда лаборатория получит экспериментально обоснованные значения характеристик погрешности (расширенной неопределенности) своих результатов анализа. Для этого лаборатория должна вести плановый оперативный контроль и строить карты Шухарта. Если карта Шухарта построена без серьезных тревожных признаков, то, после набора необходимого количества контрольных процедур, лаборатория может рассчитать показатели качества результатов анализа на новый период и ввести в действие методику, оформив "Протокол установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории" по форме А.5 (А.6) Приложения А РМГ 76-2014.

Следует отметить, что в качестве основной цели внедрения методики анализа в лаборатории выделяется следующее: лаборатория должна показать, что условия проведения анализов в лаборатории соответствуют требованиям, установленным в методике, и лаборатория получает результаты анализов с показателями качества, которые не хуже указанных в методике.

Эту цель можно выполнить только при условии, что разработчик оценил и указал показатели качества самой методики анализа. На практике встречаются немалое количество методик анализов, где полностью отсутствуют необходимые метрологические характеристики методики, или нет полного набора показателей качества методики, указанных в таблице 1.1 настоящего издания. Можно привести ряд рекомендаций, которые позволяют расчетным путем провести самим оценивание метрологических характеристик методики анализа с целью дополнения документа на используемую методику анализа.

2.3. Расчетный способ оценивания метрологических характеристик

Покажем процедуры расчета необходимых (отсутствующих в документе на методику анализа) метрологических характеристик методики на примерах оценивания показателей качества методики анализа в виде характеристики погрешности и ее составляющих. Аналогично можно рассматривать методики с расширенной неопределенностью и ее составляющими.

Напомним (см. табл. 1.1), что количественными мерами показателей качества методики анализа являются характеристики погрешности (в абсолютных единицах). Разработчик методики измерений должен указать в свидетельстве об аттестации методики анализа следующие метрологические характеристики:

Δ – показатель точности или характеристика общей погрешности;

Δ_c – показатель правильности или характеристика систематической погрешности;

σ – показатель прецизионности или характеристика случайной погрешности;

σ_R – показатель воспроизводимости или характеристика случайной погрешности в виде СКО в условиях воспроизводимости;

σ_r – показатель повторяемости или характеристика случайной погрешности результатов параллельных определений в виде СКО.

Разработчик также должен указать алгоритмы внутрिलाбораторного контроля и нормативы контроля (R , r , K) качества результатов измерений:

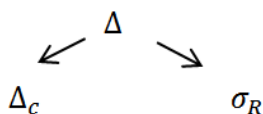
r – предел повторяемости (максимально допускаемое расхождение между результатами параллельных определений);

R – предел воспроизводимости (максимально допускаемое расхождение между результатами, полученными в двух разных лабораториях);

K – норматив контроля точности.

Отдельного норматива по правильности нет, правильность анализа проверяют по точности и прецизионности результатов.

Общая характеристика погрешности методики складывается из наибольшей случайной (σ_R) и систематической (Δ_c) погрешностей:



Однако следует помнить, что напрямую суммировать Δ_c (правильность) и σ_R (прецизионность) нельзя. Свойством аддитивности обладают только дисперсии величин (СКО в квадрате), поэтому проводится геометрическое суммирование, т.е. суммируются дисперсии. В самом общем виде при нормальном законе распределения и при доверительной вероятности $P = 0,95$ можно записать

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2}$$

– это основная формула для расчета характеристики погрешности.

Поскольку дисперсии (и соответствующие им значения СКО) – являются точечными оценками, которые используются только в промежуточных расчетах, то в расчетах необходимо перейти к интервальным оценкам.

При неизвестном законе распределения (например, при прямоугольном) систематической погрешности имеем:

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \frac{\Delta_c^2}{3}}.$$

Проведем анализ последнего приведенного уравнения.

Первый случай: Считаем, что разработчик методики полностью устранил систематическую погрешность или показал ее незначимость на фоне случайных факторов. При этом принимаем, что $\Delta_c = 0$, тогда получаем, что

$\Delta = 1,96\sigma_R \approx 2\sigma_R$. Это говорит о том, что общая характеристика погрешности методики анализа примерно равна удвоенной случайной погрешности (или удвоенному СКО случайной погрешности). Этот случай характерен для большинства химических методик анализа.

Второй случай: Считаем, что случайная погрешность незначима, т.е. принимаем, что $\sigma_R = 0$, тогда получаем, что $\Delta \cong \Delta_c$. Этот случай характерен для большинства методик прямых измерений (например, измерения с помощью термометра или линейки).

Третий случай: Если в документе на методику указаны значения характеристик случайной и систематической составляющих погрешности, то есть σ_c и σ_R , тогда учитываем обе этих составляющих для расчета общей погрешности.

Следует также напомнить формулы для расчета интегральных показателей качества методик анализа, которые одновременно используются в качестве нормативов контроля качества результатов измерений в абсолютных единицах:

$$r = 2,77\sigma_r,$$

$$R = 2,77\sigma_R,$$

$$R_{\text{л}} = 0,84R.$$

Использование вышеприведенных формул позволяет оценить метрологические характеристики методик анализа и результатов измерений расчетным путем, если разработчик указал не полную информацию о них в документе на методику.

Следует отметить, что эти расчеты необходимы только для первоначального периода внедрения методики. Далее после набора экспериментальных данных в ходе контроля качества результатов анализов должны быть определены экспериментально обоснованные показатели качества результатов анализа лаборатории.

Пример 1: В старом ГОСТе на анализ питьевой воды приведена следующая информация в виде одной фразы: "За окончательный результат анализа принять среднеарифметическое двух параллельных результатов определений, расхождение между которыми не превышает 2,0 мг/дм³".

Из данной фразы попытаемся определить необходимые метрологические характеристики методики.

Дано: $r = 2,0$ мг/дм³.

Решение:

При внимательном прочтении документа не находим информацию о наличии систематической погрешности, поэтому принимаем, что $\Delta_c = 0$.

Из выражения для предела повторяемости $r = 2,77 * \sigma_r$ находим показатель повторяемости:

$$\sigma_r = \frac{r}{2,77} = \frac{2,0}{2,77} = 0,722 \text{ мг/дм}^3.$$

Поскольку в документе нет больше никакой информации, то возникает необходимость самим задать величину, показывающую, во сколько раз показатель воспроизводимости может отличаться от показателя повторяемости:

$$\gamma^* = \frac{R}{r} = \frac{\sigma_R}{\sigma_r}.$$

Для воды питьевой и природной (по ГОСТ Р 51232-98) рекомендуется принимать $\gamma^* = 1,4$, для воды сточной и для пищевых продуктов считаем, что $\gamma^* = 2$. Опыт разработчиков методик анализов показывает, что чем сложнее матрица пробы анализируемого объекта, тем больше эта величина. Поэтому для простоты часто используют что $\gamma^* = 2$. В некоторых случаях эта величина может доходить до 3, например, для нефтепродуктов (из данных на методики анализов) величина $\gamma^* = 3$, и даже выше.

Итак, для питьевой воды из выражения $\gamma^* = \frac{\sigma_R}{\sigma_r} = 1,4$ находим следующие значения:

Предел воспроизводимости:

$$R = \gamma^* * r = 1,4 * 2,0 = 2,8 \text{ мг/дм}^3$$

СКО воспроизводимости:

Из выражения $R = 2,77 * \sigma_R$ находим

$$\sigma_R = \frac{R}{2,77} = \frac{2,8}{2,77} = 1,011 \text{ мг/дм}^3.$$

Далее рассчитываем внутрिलाбораторную прецизионность и ее СКО

$$R_{\text{л}} = 0,84R = 0,84 * 2,8 = 2,352 \text{ мг/дм}^3$$

$$\text{и } \sigma_{R_{\text{л}}} = \frac{R_{\text{л}}}{2,77} = \frac{2,352}{2,77} = 0,849 \text{ мг/дм}^3.$$

Учитывая, что $\Delta_c = 0$, рассчитываем показатель точности методики – характеристику погрешности методики анализа:

$$\Delta = 1,96\sigma_R = 1,96 * 1,011 = 1,982 \text{ мг/дм}^3$$

и показатель точности результатов анализа в лаборатории

$$\Delta_{\text{л}} = 0,84\Delta = 0,84 * 1,982 = 1,665 \text{ мг/дм}^3.$$

Пример 2: В другом старом ГОСТе приведена следующая информация в виде двух фраз: "За окончательный результат анализа принять среднеарифметическое двух параллельных результатов определений, расхождение между которыми не превышает 2,0 мг/кг". Расхождение между результатами, полученными в двух лабораториях, не должно превышать 3,0 мг/кг".

Из данных фраз попытаемся определить недостающие метрологические характеристики методики.

Дано: $r = 2,0 \text{ мг/кг}$ и $R = 3 \text{ мг/кг}$

Решение:

При внимательном прочтении документа не находим информацию о наличии систематической погрешности, поэтому принимаем, что $\Delta_c = 0$.

Решение:

В данном примере задавать величину γ^* не надо, поскольку R указана в документе на методику анализа.

Из выражения для предела повторяемости $r = 2,77\sigma_r$ находим показатель (СКО) повторяемости методики:

$$\sigma_r = \frac{r}{2,77} = \frac{2,0}{2,77} = 0,722 \text{ мг/кг.}$$

Из выражения $R = 2,77 * \sigma_R$ находим СКО воспроизводимости

$$\sigma_R = \frac{R}{2,77} = \frac{3}{2,77} = 1,08 \text{ мг/кг.}$$

Учитывая, что $\Delta_c = 0$, рассчитываем показатель точности (характеристику погрешности) методики

$$\Delta = 1,96 * \sigma_R = 1,96 * 1,08 = 2,12 \text{ мг/кг.}$$

Пример 3: В третьем старом ГОСТе приведена следующая информация: "За окончательный результат анализа принять среднеарифметическое двух параллельных результатов определений, расхождение между которыми не превышает 0,1 мг/дм³. Расхождение между результатами, полученными в двух лабораториях, не превышает 0,25 мг/дм³. Систематическая погрешность составляет 5 % от среднего результата анализа".

Дано: $r = 0,1 \text{ мг/дм}^3$, $R = 0,25 \text{ мг/дм}^3$, систематическая погрешность (в виде относительной величины) – $\delta_c = 5 \%$ для указанного диапазона измеряемых концентраций определяемого компонента или показателя.

Решение: Приведем расчет для конкретно полученного среднего результата анализа $X_{np} = 1,6 \text{ мг/дм}^3$. Из формулы для относительной систематической погрешности

$$\delta_c = \frac{\Delta_c}{X_{np}} * 100$$

рассчитаем абсолютное значение показателя правильности, то есть систематической погрешности

$$\Delta_c = \frac{\delta_c}{100} * X_{np} = \frac{5}{100} * 1,6 = 0,08 \text{ мг/дм}^3.$$

Далее по аналогии с примером 2 находим значения: $\sigma_r = 0,036$, $\sigma_R = 0,090$, $R_d = 0,21$, $\sigma_{R_d} = 0,076 \text{ мг/дм}^3$.

Поскольку в документе на методику анализа указана систематическая погрешность методики указана Δ_c , то можем найти σ_c :

$$\sigma_c = \frac{\Delta_c}{1,96} = \frac{0,08}{1,96} = 0,041 \text{ мг/дм}^3$$

и СКО воспроизводимости σ_R

$$\sigma_R = \frac{R}{2,77} = \frac{0,25}{2,77} = 0,105 \text{ мг/дм}^3.$$

Найденные величины позволяют рассчитать общую характеристику погрешности:

$$\Delta = 1,96\sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1,96\sqrt{0,105^2 + 0,041^2} = 0,19 \text{ мг/ дм}^3.$$

Пример 4: В ГОСТе приведена следующая информация: "Точность методики равна 0,5 мг/дм³. За окончательный результат анализа принять среднеарифметическое двух параллельных результатов определений, расхождение между которыми не превышает 0,3 мг/дм³".

Дано: $r = 0,3 \text{ мг/дм}^3$, $\Delta = 0,5 \text{ мг/дм}^3$

Решение:

Принимаем, что $\Delta_c = 0$. Из показателя точности находим предел воспроизводимости

$$R = \Delta * 2,77 / 1,96 = 0,5 * 2,77 / 1,96 = 0,71 \text{ мг/дм}^3.$$

По аналогии с вышеприведенными примерами находим и другие метрологические характеристики методики.

Пример 5: В ГОСТе (для некоторой методики) приведена следующая информация: "Среднеквадратическое отклонение результатов анализа составляет 5 мг/кг".

Эта фраза означает, что показатель точности методики задан в виде точечной оценки (СКО), т.е. $\sigma_\Delta = 5 \text{ мг/кг}$. Следовательно, считаем, что

$$\Delta = 1,96\sigma_\Delta, \text{ при } \Delta_c = 0$$

$$\Delta = 1,96 * 5 = 9,8 \text{ мг/кг.}$$

Так как $\Delta_c = 0$, то $\sigma_\Delta = \sigma_R$ и $R = 2,77 * 5 = 13,9 \text{ мг/кг}$.

Принимая, что $\gamma^* = 2$, находим $r = R / \gamma^* = 13,9 / 2 = 6,9 \text{ мг/кг}$.

Пример 6: В ГОСТе приведена информация по пределу повторяемости и по пределу воспроизводимости, выраженных в виде уравнений, например:

$$r = 0,03 + 0,044 X,$$

$$R = 0,16 + 0,14 X.$$

В этом случае для конкретного результата анализа рассчитываем r , R по этим формулам, которые приведены разработчиком в данной методике. Для окончательного результата анализа (принимая, что $\Delta_c = 0$) показатель точности будет равен:

$$\Delta = (1,96 / 2,77) * R = 1,96 / 2,77 (0,16 + 0,14X).$$

Приведенные выше примеры показывают использование расчетного способа оценивания метрологических характеристик методики анализа, если они отсутствуют в документе на методику, но имеются какие-то фразы по составляющим характеристики погрешности. Поэтому на первом этапе внедрения методики в лаборатории метрологические характеристики методики анализа надо оценить и оформить эти расчеты протоколом.

Итак, если установлены показатели качества методики анализа, то при описании в документах лаборатории раздела по внедрению методики анализа можно воспользоваться рекомендациями, которые были указаны в РМГ 76-2004 (в новом РМГ 76-2014 таких прямых рекомендаций нет).

В новой редакции РМГ 76-2014 п. 4.5.3 допускается случай невозможности или экономической нецелесообразности проведения в лаборатории эксперимента по или аналогично описанному в приложении Б при внедрении методики. При этом лаборатория должна провести эксперимент по ГОСТ Р ИСО 21748-2012 или Р 50.2.060-2008, подтверждающий, что результаты измерений лаборатория получает с характеристикой погрешностью (неопределенностью), не превышающей установленную в методике. В этом случае показатель точности результатов анализа принимают равным показателю точности методики анализа. В примечании к п. 4.5.3 говорится, что в этой ситуа-

ции с целью уменьшения риска получения неудовлетворительных результатов рабочих измерений при успешном внедрении методики анализа допустимо определять показатели качества результатов анализа расчетным способом, умножая соответствующий показатель качества методики анализа на коэффициент, равный 0,84.

$\Delta_{\text{л}} = 0,84\Delta$, $R_{\text{л}} = 0,84R$, $\Delta_{\text{с,л}} = 0,84\Delta_{\text{с}}$, однако принято считать, что $r_{\text{л}} = r$.

При этом не следует забывать, что по мере накопления информации в процессе внутреннего контроля расчетные значения показателей качества результатов анализа подлежат уточнению с учетом фактически обеспечиваемых в лаборатории значений. Период существования расчетных показателей лаборатории обычно составляет 3–6 месяцев, за это время лаборатория, в рамках контроля стабильности результатов анализа (построения карт Шухарта), должна накопить достаточное количество контрольных процедур, чтобы рассчитать экспериментально обоснованные показатели качества результатов анализа и перейти к их использованию в дальнейшей работе.

2.4. Экспериментальные методы оценивания метрологических характеристик результатов анализа в лаборатории

Как указывалось выше, при внедрении (проверке пригодности) методики анализа в лаборатории необходимо показать, что условия проведения анализов и квалификация сотрудников лаборатории соответствуют требованиям, установленным в методике. Это означает, что лаборатория получает результаты анализов с показателями качества не хуже, чем указанные в документе на методику.

Для этих целей надо провести большую экспериментальную работу по набору статистического материала и его обработке. Эта работа является плановой в лаборатории, поскольку требует немалых и материальных, и временных затрат. Работу необходимо реализовывать с учетом рекомендаций, изложенных в рекомендациях РМГ 76-2014 и Р 50.2.060-2008.

Первый метод внедрения методики анализа. В качестве примера ниже приведены расчеты с учетом рекомендаций РМГ 76-2014 (приложения А и Б) при обработке экспериментальных данных при внедрении новой методики в лаборатории, когда использован образец с известным аттестованным значением содержания компонента в пробе. Рассмотрена методика определения содержания конкретного элемента в пробах природных вод фотоколориметрическим методом. На этапе подготовки ее к внедрению на матрице реальной природной воды подготовлены образцы для оценивания метрологических характеристик с известными содержаниями элемента. Проба проанализирована в лаборатории 20 раз в разных условиях (в разные дни, различными операторами, на различных фотоколориметрах). При этом каждый раз получали по

два результата параллельных определений. Полученные результаты и их обработка представлены ниже в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Полученные результаты анализов по методике определения содержания конкретного элемента в пробах природных вод фотоколориметрическим методом

Аттестованное значение C , мг/дм ³	Погрешность аттестованного значения, d , мг/дм ³ .	№ результата $l=1 \dots L$	Результаты параллельных определений		Результат анализа (среднее арифметическое), X_{np}	Выборочная дисперсия результатов параллельных определений, S_L^2
			X_1	X_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

Проводят следующие расчеты для определения показателя повторяемости. Для каждой серии рассчитывается

$$X_l = X_{np} = \frac{X_1 + X_2}{2}.$$

Рассчитывается выборочная дисперсия для каждой строки, например, для первой строки $l = 1$:

$$S_l^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_l)^2}{n - 1} = \frac{(0,42 - 0,425)^2 + (0,43 - 0,425)^2}{2 - 1} = 0,00005.$$

Проводят проверку Кохрена для оценки допустимости разброса между результатами анализа (строками в таблице).

Для всех дисперсий выбирается наибольшее значение $S_{20}^2 = 0,00605 = S_{max}$;

Находят сумму всех дисперсий $\sum_{l=1}^{20} S_l^2 = 0,0138$;

Находят расчетные значения:

$$G_{расч} = \frac{S_{max}^2}{\sum S_l^2} = \frac{0,00605}{0,0138} = 0,44.$$

Сравнивают с критическим значением критерия Кохрена (из табл.) – для числа степеней свободы $\nu = n - 1 = 2 - 1 = 1$ и $f = 20$ – количество дисперсий, участвующих в расчетах для $P = 0,95$. $G_{табл} = 0,3894$.

Сравнивают расчетное с табличным значением; получили, что $G_{расч} > G_{табл}$. Это значит, что рассмотренная дисперсия не является однородной, поэтому наибольшую дисперсию (строку 20) исключают из дальнейших расчетов.

Заново выбирают результат с новой максимальной дисперсией ($S_2^2 = 0,00125$) и вновь рассчитывают сумму всех дисперсий ($\sum_{l=1}^{19} S_l^2 = 0,00775$). Проверяют расчет без максимальной дисперсии для случая $f = 19$, $\nu = 1$,

$$G_{табл} = 0,38 > G_{расч} = \frac{0,00125}{0,00775} = 0,16.$$

Так как расчетный критерий Кохрена меньше табличного, то можно установить значение показателя повторяемости для результатов, полученных по методике в конкретной лаборатории

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

где L' – то количество результатов анализа, которые остались после проверки результатов на однородность, оно равно – 19.

Это значение СКО повторяемости $\sigma_{r,л} = S_r = 0,0202$ мг/дм³ есть первая, полученная в лаборатории характеристика.

Проводят расчет для оценивания второй характеристики, для показателя внутрилабораторной прецизионности. Для расчетов используют средние результаты анализов (колонка – X_{np}), так как они выполнены в условиях внутрилабораторной прецизионности, когда менялись все условия в лаборатории.

Рассчитывают общее среднее ($X_{ср\text{ед}}$) арифметическое значение по 19 результатам.

$$X_{\text{сред}} = \frac{\sum_{i=1}^{19} X_{\text{ср},i}}{L'} = 0,489 \text{ мг/дм}^3.$$

Рассчитывают СКО в условиях внутрिलाбораторной прецизионности:

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

Таким образом, значение показателя внутрिलाбораторной прецизионности равно $\sigma_{R,л} = S_R = 0,0397 \text{ мг/дм}^3$.

Проводят оценивание систематической погрешности лаборатории при реализации методики. Для этого рассчитывают $\theta_{\text{л}}$ (смещение лаборатории) как разность общего среднего значения в лаборатории и аттестованного значения образца (аттестованный раствор):

$$\theta_{\text{л}} = X_{\text{сред}} - C = 0,489 - 0,50 = -0,011 \text{ мг/дм}^3.$$

Обычно смещение никогда не равно нулю, однако необходимо выяснить, чем обусловлено это смещение: случайными или систематическими факторами. Поэтому далее проверяют значимость смещения по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывают $t_{\text{расч}}$ и сравнивают $t_{\text{табл}}$:

$$t_{\text{расч}} = \frac{\theta_{\text{л}}}{\sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{d^2}{3}}} = \frac{|-0,011|}{\sqrt{\frac{0,0397^2}{19} + \frac{0,01^2}{3}}} = 1,01.$$

$\frac{S_R^2}{L}$ – дисперсия общего среднего результата,

$\frac{d^2}{3}$ – дисперсия аттестованного значения образца.

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

Так как в рассматриваемом примере $t_{\text{табл}} > t_{\text{расч}}$, 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 вероятностью 0,95, находится не исключенная систематическая погрешность лаборатории, рассчитывают по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{в,с}} = \Delta_{\text{н,с}} = |\Delta_{\text{с,л}}| &= 1,96 * \sigma_{\Delta_{\text{с,л}}} = 1,96 \sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{d^2}{3}} = 1,96 \sqrt{\frac{0,0397^2}{19} + \frac{0,01^2}{3}} = \\ &= 1,96 * 0,0108 = 0,0212 \text{ мг/дм}^3, \end{aligned}$$

где $\sigma_{\Delta_{\text{с,л}}}$ – среднеквадратичное отклонение неисклученной систематической погрешности лаборатории.

Сравнивая случайную (0,0397) и систематическую (0,0108) СКО погрешности видно, что соблюдается неравенство $\sigma_{\text{с,л}} \leq (1/3)\sigma_{R,л}$. Для этого случая вычисляют последнюю величину, которая характеризует погрешность. Рассчитывают границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов измерений, полученных при реализации методики, находится с принятой $P = 0,95$. Дисперсия погрешности формируется за счет дисперсий случайной и систематической погрешности.

Так как систематическая характеристика погрешности не значима на фоне случайного разброса ($t < t_{\text{табл}}$), и $\sigma_{\text{с,л}} \leq (1/3)\sigma_{R,\text{л}}$, то характеристику погрешности рассчитывают по упрощенной формуле (Б.22):

$$\Delta_{\text{л}} = 1,96 \sigma_{R,\text{л}} = 1,96 * 0,0397 = 0,077812 = 0,078 \text{ мг/дм}^3 = 0,08 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет по полной формуле (Б.21):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{л}} &= 1,96 \sqrt{\sigma_{R,\text{л}}^2 + \sigma_{\text{с,л}}^2} = 1,96 \sqrt{0,0397^2 + 0,0108^2} = 0,0806 \text{ мг/дм}^3 = \\ &= 0,08 \text{ мг/дм}^3, \end{aligned}$$

приводит к величине лишь немного отличающейся от предыдущего значения, причем обе величины становятся одинаковыми после округления.

Далее обобщают результаты, полученные в лаборатории для диапазона концентраций с содержанием 0,50 мг/дм³ (по 38 результатам параллельных определений):

$\sigma_{r,\text{л}}$, мг/дм ³	$\sigma_{R,\text{л}}$, мг/дм ³	$\Delta_{\text{с,л}}$, мг/дм ³	$\Delta_{\text{л}}$, мг/дм ³
0,02	0,04	0,02	0,08

Сравнивают полученные значения показателей качества результатов анализа с значениями, которые были представлены в методике анализа:

σ_r , мг/дм ³	σ_R , мг/дм ³	$\Delta_{\text{с}}$, мг/дм ³	Δ , мг/дм ³
0,02	0,05	0,02	0,10

Итак, при реализации методики в конкретной лаборатории по повторяемости значения совпали; а характеристики погрешности – лучше. Показатели качества результатов анализа в лаборатории в целом не хуже, чем указанные в методике выполнения измерений, поэтому методику можно считать внедренной.

Второй метод внедрения методики анализа. Внедрение методики по Р 50.2.060-2008 п. 5.5 (верификация методики) проводится по упрощенной процедуре, в условиях повторяемости, так как предназначена для методов вполне освоенных лабораторией. Например, лаборатория широко использует в своей практике фотометрические методы анализа и решила освоить еще одну фотометрическую методику. Методика должна быть обязательно стандартизированная, то есть аттестованная или хотя бы снабженная показателями точности, установленными на основе межлабораторного эксперимента. При внедрении экспериментально проверяется соответствие результатов, выполненных определений, пределу повторяемости методики, эксперименты могут быть проведены на основе одной стабильной рабочей пробе или с использованием нескольких рабочих проб. Кроме того, проверяется соответствие лабораторного смещения результатов анализа с использованием образцов для контроля, метода добавок или контрольной методики. При успешном выполнении этих экспериментов лаборатория может использовать такую методику,

приписывая к результату анализа характеристику погрешности, приведенную в нормативном документе на методику. Однако при этом лаборатория должна вести учащенный оперативный контроль и строить карту Шухарта, с тем, чтобы после определенного периода (набрав необходимое число контрольных процедур) можно было рассчитать экспериментальные показатели качества результатов анализа в своей лаборатории.

При использовании любого метода внедрения методики анализа в лаборатории оцененные и фактически обеспечиваемые значения показателей качества результатов анализа оформляют протоколом (по РМГ 76-2014, Приложение А5 или А6).

Показатели качества результатов анализа являются исходной точкой для организации внутрिलाбораторного контроля в лаборатории по данной методике анализа, т.к. целью этого контроля является именно эти показатели качества. В процессе внутрिलाбораторного контроля лаборатория экспериментально доказывает себе и заказчикам, что заявленные показатели качества результатов анализа не превышаются.

2.5. Использование методики химического анализа в лаборатории

2.5.1. Способы получения результата химического анализа

В лаборатории количественный химический анализ может проводиться двумя способами: в одних методиках есть процедура проведения параллельных определений, в других – нет, т.е. проводится получение единичного результата анализа.

Если в методике не требуется проведение параллельных определений, то анализ идет следующим образом (рис. 2.2). Здесь предусматривается, что в этом случае результат единичного определения (наблюдения) есть результат анализа.

Если в методике требуется проведение параллельных определений, то анализ выполняется по схеме, представленной на рисунке 2.3. В этом случае оператор получает два (три или более) параллельных результата определения, далее проводит процедуру оценки приемлемости этих результатов (по п. 2.5.2 настоящего издания) и рассчитывает результат анализа.

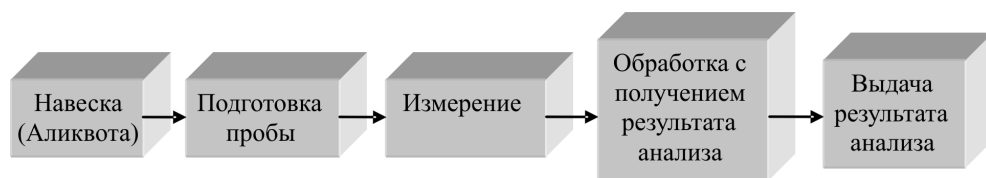


Рис. 2.2. Схема получения результата анализа на основе единичного определения

В зависимости от того, является ли результат анализа результатом анализа рабочей пробы или результатом анализа для контрольной процедуры, размах между параллельными определениями контролируют по-разному. Для рабочих проб размах между параллельными определениями контролируется по ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в рамках процедуры оценки приемлемости результатов измерений, и конечный результат рабочей пробы в любом случае должен быть. Для результатов анализа контрольных определений размах контролируется по РМГ 76-2014 в рамках контроля повторяемости результатов контрольных определений, и конечный результат контрольной пробы может отсутствовать.

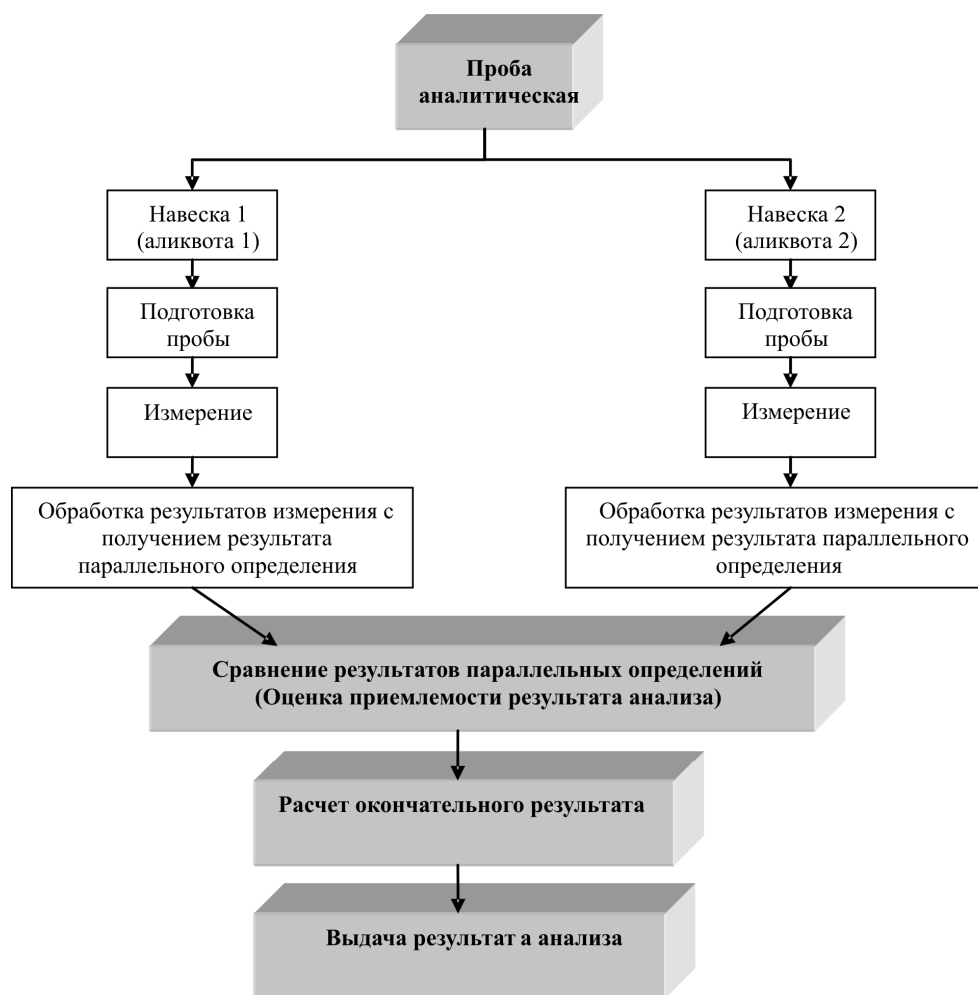


Рис. 2.3. Схема получения результата анализа на основе параллельных определений

Поскольку в лаборатории расхождение результатов единичных определений, превышающих предел повторяемости, приводит к удорожанию стоимости анализов, то в лаборатории должна быть внедрена система мероприятий по предотвращению получения таких результатов.

К числу таких мероприятий могут быть отнесены:

- контроль наличия условий проведения анализа и проверка соблюдения требований документа на методику анализа;
- внеочередной оперативный контроль процедуры анализа;
- проверка качества работ в лаборатории по контролю стабильности результатов в условиях повторяемости;
- проверка обоснованности установления показателя повторяемости.

2.5.2. Оценка приемлемости результатов параллельных определений

При проведении серийных (плановых, рутинных) анализов, т.е. анализа обычных рабочих проб по известным методикам, в испытательной лаборатории используется понятие и процедура оценки приемлемости результатов, полученных в условиях повторяемости. В ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (п. 5) подробно рассмотрены различные схемы по оценке приемлемости в зависимости от того, дорогостоящие анализы или нет.

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

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

Типовой вариант, рекомендуемый ГОСТ Р ИСО 5725-2002, предлагает выполнение еще двух параллельных определений, используя резервные пробы. Из четырех результатов определений находят разность между максимальным и минимальным результатами определений, и вновь сравнивают полученную разность со значением коэффициента критического диапазона, рассчитанного для четырех параллельных определений. Если размах между определениями не превышает критического диапазона, то результаты считаются приемлемыми, и рассчитывается окончательный результат анализа как среднеарифметическое четырех параллельных определений. Если размах между параллельными определениями превышает значения критического диапазона, то в качестве окончательного результата принимается не средне-

арифметическое значение, а медиана четырех определений, т.е. срединный результат.

Другой вариант, допускаемый ГОСТ Р ИСО 5725-2002 в случае дорогостоящих и трудоемких анализов, предлагает выполнение дополнительно к двум, полученным ранее, еще одного анализа. Из результатов трех определений находят разность между максимальным и минимальным результатами определений, сравнивают полученную разность с критическим диапазоном, рассчитанным для трех параллельных определений. Если размах между определениями не превышает значения критического диапазона, то результаты считаются приемлемыми, и рассчитывается окончательный результата анализа как среднеарифметическое трех параллельных определений. Если размах между параллельными определениями превышает значение критического диапазона, то в качестве окончательного результата принимается медиана трех определений. Однако, если есть возможность, то лаборатории рекомендуется провести еще одно определение, используя резервную пробу. Полученные четыре параллельных определения сравнивают и далее действуют в соответствии с типовым вариантом.

Для методик анализа, предусматривающих получение трех или более параллельных определений, при превышении разности между результатами параллельных определений значения критического диапазона предполагается увеличение числа параллельных определений в два раза за счет резервных проб. Для случая дорогих и трудоемких анализов, если разность превышает предел повторяемости, то допускается увеличение числа параллельных не в два раза, а на величину, которая меньше, чем $1/2$, но больше, чем $1/3$ от числа параллельных определений, рекомендуемых методикой, и проведение дальнейших расчетов с суммарным числом параллельных определений. Как крайний случай для дорогостоящих анализов разрешается вариант использования медианы в качестве окончательного результата анализа по исходному числу результатов параллельных определений, без выполнения дополнительных определений, если их выполнение невозможно.

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

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

Оперативный контроль повторяемости контрольной пробы по РМГ 76-2014 проводится самим лаборантом. В качестве контрольной пробы

может использоваться обычная рабочая проба. Получают результаты параллельных определений в соответствии с методикой анализа, определяют разность между максимальным и минимальным результатами в единицах измерения концентрации. Полученную разность сравнивают с пределом повторяемости результатов анализа. Если разность не превышает предела повторяемости, то результаты признаются удовлетворительными. Если разность более предела повторяемости, то анализ необходимо повторить заново, отбросив ранее полученные результаты. При повторном превышении разницы между результатами параллельных определений значение величины предела повторяемости анализа следует приостановить, выявить и устранить причины получения неудовлетворительных результатов.

2.5.3. Представление результатов анализа в протоколах

При работе испытательных лабораторий основным итоговым документом является протокол анализа (измерений), который содержит полученные результаты. Основным документом в настоящее время по данным проблемам является документ: "ПМГ 96-2009. Правила по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления". Остановимся на некоторых моментах этого документа.

ПМГ 96-2009 устанавливают характеристики качества измерений – параметры, отражающие близость результата измерений к значению измеряемой величины, и формы их представления.

Непосредственной целью измерений является определение значения измеряемой величины. Результат измерений является реализацией случайной величины, сопровождаемой характеристикой погрешности измерений.

ПМГ 96-2009 устанавливают следующие характеристики качества измерений:

- среднеквадратичное отклонение погрешности измерений или стандартную неопределенность измерений (точечные характеристики качества измерений);
- границы интервала, в котором погрешность измерений находится с заданной вероятностью, или расширенную неопределенность измерений (интервальные характеристики качества измерений).

В случаях, когда результаты измерений используют (могут быть использованы) совместно с другими результатами измерений, а также при расчетах характеристик качества измерений величин, функционально связанных с результатами измерений (например, критериев эффективности, функций потерь и др.), за характеристики качества измерений принимают, в основном, точечные характеристики – среднеквадратичное отклонение погрешности или стандартную неопределенность.

В случаях, когда результаты измерений являются окончательными, пригодными для решения определенной технической задачи и не предназначенными для совместного использования с другими результатами измерений и

для расчетов, применяют, в основном, интервальные характеристики качества измерений – границы интервала, в котором погрешность находится с заданной вероятностью, или расширенную неопределенность.

При ответе на вопрос, какие же характеристик качества измерений надо использовать в конкретной вашей лаборатории, можно ориентироваться на следующие правила, указанные в ПМГ 96-2009.

При оформлении результатов измерений, связанных с международными работами (международные сличения эталонов, испытания, поверка или калибровка средств измерений для зарубежных стран), а также с исследованиями первичных государственных национальных эталонов, в качестве характеристик качества измерений используют неопределенность измерений.

При оформлении результатов измерений, используемых внутри страны, применяют любые характеристики качества измерений, предусмотренные настоящими правилами, в соответствии с национальным законодательством, например, рекомендованные документом на методику анализа.

Характеристики качества измерений представляют в единицах измеряемой величины (абсолютные) или процентах (долях) результатов измерений (относительные).

И наконец, о числе цифр, содержащихся в представлении характеристики качества измерений результатов, которое можно сформулировать как **первое правило**. В ПМГ 96-2009 установлено следующее:

- Характеристики качества измерений представляют числом, содержащим **не более двух значащих цифр**. Для промежуточных результатов расчета характеристик качества измерений рекомендуется сохранять третью значащую цифру. Следует напомнить, что, если число меньше единицы, то счет числа значащих цифр начинается от первой цифры отличной от нуля. При записи окончательного результата третью значащую цифру округляют в большую сторону.
- Допускается характеристики качества измерений представлять числом, содержащим одну значащую цифру. В этом случае вторую значащую цифру округляют в большую сторону, если цифра последующего не указанного младшего разряда равна или больше пяти, или в меньшую сторону, если эта цифра меньше пяти.

Второе правило относится к результату анализа и его можно сформулировать следующим образом: результат должен содержать столько же знаков после запятой, сколько и характеристика качества измерений (характеристика погрешности или неопределенность).

В аккредитованных испытательных лабораториях при анализах рабочих проб результат анализа обязательно сопровождается характеристикой качества измерений (характеристика погрешности или неопределенность).

Рекомендуется два способа (в зависимости единиц показателей качества) представления результатов анализа в протоколах. Например, при использовании характеристики погрешности лаборатория может выдавать результаты анализа в протоколах следующим образом:

1. $(X_{np} \pm \Delta)$ абс. ед., $P = 0,95$, где Δ – абсолютное значение приписанной характеристика погрешности методики анализа, выраженной в тех же единицах что и " X_{np} "; единицами измерения концентрации могут быть: мг/кг; мг/дм³; % масс и т.д.
2. $X_{np} = \dots$ абс. ед., $\delta = \dots$ %, $P = 0,95$, где δ – относительное значение характеристики погрешности методики анализа.
Связь между δ и Δ : $\delta = (\Delta * 100 \%) / X$, %.

Лаборатория может принять решение о том, чтобы представлять результат анализа с использованием характеристики погрешности своих результатов, то есть представлять как

$$(X_{np} \pm \Delta_l) \text{ абс. ед., } P = 0,95,$$

где Δ_l – характеристика погрешности результатов измерений в конкретной лаборатории при условии, что $\Delta_l \leq \Delta$.

Приведем некоторые примеры верных и неверных записей результатов анализов:

(0,28±0,07) мг/дм³ – верно;
(0,28±0,072) мг/дм³ – неверно;
(0,283±0,07) мг/дм³ – неверно;
(0,283±0,072) мг/дм³ – верно;
(0,2852±0,0723) мг/дм³ – неверно.

Еще раз обращаем внимание на то, что количество значащих цифр в характеристике погрешности не должно быть более двух.

Пусть, например, получен результат анализа $X_{np} = 128,15$ мг/кг; $\delta_l = 10$ %; рассчитываем $\Delta_l = 12,815$ мг/кг; значение Δ_l округляем до двух значащих цифр $\Delta_l = 13$, поэтому результат записываем так: $(X_{np} \pm \Delta_l) = (128 \pm 13)$ мг/кг.

Рассмотренные правила представления результатов анализа являются основными и их следует использовать во всех случаях, когда другие правила не указаны в документе на методику анализа.

Однако в практике лабораторий встречаются аттестованные методики, в которых округление и представление результатов основаны на других нормативных документах [28]. Например, если неокругленный конечный результат анализа равен 1,657654321, а характеристика погрешности равна 20 % (0,331530), то

- по РМГ 61-2010 и ПМГ 96-2009 результат следует записать как (1,66±0,33);
- по ГОСТ 31371.7-2020 запишется как (1,7±0,3);
- по ГОСТ Р 8.932-2017 будет (1,66±0,35).

При этом значение характеристики погрешности в последнем случае по ГОСТ Р 8.932-2017, это не результат округления, а результат представления: характеристика погрешности (0,33), полученная путем округления, была увеличена в большую сторону до 0,35, т.к. в этом диапазоне значений характеристика может заканчиваться только на 5 или 0.

При представлении результата анализа и характеристики погрешности с большим количеством цифр (без десятичной запятой) могут возникнуть сомнения по поводу значащих цифр в представляемых числах. В таких случаях рекомендуется переходить к представлению результата *в десятичном виде*, например, такой результата анализа, как: (123000 ± 2000) мг/дм³ при четырех значащих цифрах правильно записать как $(1230 \pm 20) 10^2$ мг/дм³, но если значащих цифр только три, то правильно записать $(123 \pm 2) 10^3$ мг/дм³.

Не рекомендуется в протоколе ставить прочерк, "не обнаружено", "отсутствует", а если они поставлены, то необходимо дать разъясняющую ссылку. Правильнее в этом случае в протоколе результатов анализа представить как "менее 0,001" – менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, равного 0,001, если, например, в документе на методику указано, что можно определять компонент в диапазоне от 0,001 до 0,1 мг/кг. Такой результат анализа представляется без указания характеристики погрешности. Рекомендации по представлению результатов анализов приведены также в публикации [29], где обобщен опыт оформления протоколов испытаний.

2.5.4. Виды лабораторных журналов

В испытательных лабораториях все результаты анализов вносятся в лабораторные журналы, в аккредитованной лаборатории все журналы должны быть прошиты и пронумерованы, назначены ответственные лица на определенные виды журналов, отмечены даты начала и окончания введения журналов. Журналы регистрации проб используются, когда в лаборатории анализируется большое число проб разных объектов анализа, а сам анализ выполняется на специализированных рабочих местах, хотя для аккредитованных лабораторий журналы регистрации проб обязательны. Лабораторные журналы, после окончания их ведения, хранятся в архиве лаборатории, обычно в течение пяти лет.

Формы лабораторных журналов зависят от организации работ в лаборатории и могут быть специализированными на какой-то объект анализа или тип объекта, например, журнал регистрации проб готовой продукции, в котором регистрируются данные по пробе и результаты всех анализов. Формы могут быть специализированными на определенный показатель (метод анализа) для разных объектов анализа, например, журнал фотометрических методов анализа воды (питьевой, природной, сточной). Формы, специализированные по объекту анализа, более удобны при анализе результатов в целом по пробе, но в них результат параллельного определения вносится уже готовым из рабочего журнала лаборанта. Виды "шапок" некоторых журналов приведены в таблицах 2.2–2.4.

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

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

При компьютеризации лабораторий и переходе на ввод исходных данных о пробе не в бумажные журналы, а в электронные лабораторные журналы ЛИС, появляется возможность сочетать преимущества различных вариантов ведения журналов.

Таблица 2.2. Лабораторный журнал, в котором регистрируются результаты проб разных объектов

Дата	Шифр пробы	Объект анализа	Показатель	НД на методику	Метод	Результаты параллельных определений		Ед. им.	r	Окончательный результат X_{cp}	Характеристика погрешности Δ_{γ}
						X_1	X_2				

Таблица 2.3. Сводный журнал по поступающим пробам

Дата	Заказчик	Объект	Акт отбора	Показатель	Шифр	Исполнитель	Результаты	Подписи

Так, например, в ЛИС "Химик-аналитик" исходные данные для расчета результата параллельного определения вводятся непосредственно в калькулятор методики, настроенный под расчет результата параллельного определения по данной методике. После окончания ввода результатов параллельных определений проводится автоматическая проверка приемлемости результатов анализа, рассчитывается окончательный результат и его характеристика погрешности, результат сравнивается (при необходимости) с нормой на данный компонент и др. Защита данных, введенных в электронный журнал, предусматривает несколько уровней: доступ пользователей к журналу, сохранение

результатов анализа отдельного компонента, сохранение результатов по всей пробе и др.

Ниже на рисунках 2.4–2.9 представлены примеры форм ввода первичных рабочих лабораторных журналов, реализуемых в ЛИС "Химик-аналитик".

Таблица 2.4. Экологический журнал по воздуху

№ пробы	Дата, время отбора	Место отбора проб	Ингредиенты	Данные для приведения концентраций к н. у	Данные для расчета газодки	Пары газового потока	X_1, X_2 мг/м ³	r , мг/м ³	Окончательный результат, X_{cp}	Норма	Примечание

Типовой электронный лабораторный журнал в ЛИС "Химик-аналитик" содержит три вкладки: "Информация о пробе", в которой вводятся данные о пробе в целом (рис. 2.4); "Результаты анализа", в которой вводятся по каждому показателю результаты параллельных определений через калькулятор и конечные результаты анализа (рис. 2.5); "Объект анализа", которая содержит информационные сведения о точке отбора и списке показателей данной пробы.

Рассмотренный вариант может быть дополнен вкладками "Расчеты перед" и "Расчеты после", которые предназначены для выполнения расчетов в целом по пробе, например, при расчетах выбросов в атмосферу (рис. 2.6 и 2.7).

Рис. 2.4. Типовой электронный лабораторный журнал. Первая вкладка

телей у каждой пробы. Табличная форма представляет журнал в виде таблицы, строка которой объединяет в себе сведения не только из первой, второй вкладки лабораторного журнала, но и содержит данные калькуляторов (рис. 2.9).

Лабораторный журнал по контролю пылегазоочистного

Запись №9380 Особая Поиск: []

Анализ завершён

Информация о пробе Расчеты перед Результаты анализа Расчеты после Объект анализа

Формула:
$$H_{д.факт} = H_{д.ср} * K_{тр} * K_{мн}$$
$$V_g = 4,43 * \sqrt{H_{д.факт} / P_{л.газа}}$$
$$V_t = 0,047 * V_g * d^2 * (273 + t_c) * (P_{атм} + P_g) / (273 + t_r) * (P_{атм} - P_c)$$
$$Q_f = 3600 * F * V_g$$
$$Q_n = Q_f * K_n$$

Переменные:

Переменная	Значение
F	0,078
Kн	0,9065387
Hд.ср	9,5
Kтр	0,539
Kмн	1
Pл.газа	1,16943492
d	5
tс, оС	0
Pатм, мм рт. ст.	744
Pг, мм рт. ст.	0
tг, оС	12
Pс, мм рт. ст.	0

Результаты:

Hд.факт = 5,1205
Vг = 9,2698324
Vт = 10,43344031
Qф = 2602,96893723
Qн = 2359,69207569

Рассчитать

Рис. 2.7. Лабораторный журнал с расчетами выбросов в атмосферу с "Расчетами после"

Рабочий лабораторный журнал

Запись №1 Особая Поиск: []

Анализ завершён

Информация о пробе/Результаты анализа Объект анализа

Дата отбора пробы: 09.02.2016 Время отбора пробы: 10:47 Шифр пробы: А-1

Объект анализа: Питьевая вода

Норматив объекта анализа: Артезианская вода

Контрольная точка: ПВ - АВ - ЦОИ - р/с

Место отбора: ЦОИ, р/с от скважи

Задание выдал: Петрова А.В.

Примечание:

Показатель и методика анализа	Результаты	Норма	Исполн
1 pH ед. pH	7,0 ± 0,2	6 ÷ 9	Колоти
ПНД Ф 14.1.2:3.4.121-97			Приме
2 Жесткость оЖ	1,386 ± 0,2	≤ 10	Колоти
ГОСТ Р 52407-2005	1,364 ± 0,2		Приме

Рис. 2.8. Лабораторный журнал с объединенными вкладками

Сведения из электронного лабораторного журнала могут быть представлены в формах документов ЛИС и далее распечатаны на бумажном носителе в любом варианте, который необходим для лаборатории.

Таким образом, в компактной форме на бумаге представляются все сведения, введенные в электронный журнал как в целом по пробе (№, дата, время, место отбора пробы и другие данные), так и по каждому компоненту (расчет-

ные формулы и результаты первичных измерений, величины результатов параллельных определений и конечный результат с характеристикой погрешности, НД на методику анализа, норма, результаты проверки приемлемости, фамилии аналитиков и др.).

Кроме упомянутых выше аналитических лабораторных журналов, согласно ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 и рекомендациям по аккредитации лабораторий, в аккредитованной лаборатории должно быть предусмотрено ведение множества журналов системы менеджмента качества. Для лабораторий выполняются также следующие журналы:

- журнал учета стандартных образцов;
- журнал учета и расходования реактивов;
- журнал учета приготовления аттестованных смесей;
- журнал контроля качества химических реактивов;
- журнал приготовления растворов, реактивов;
- журнал приготовления титрованных растворов;
- журнал внутреннего контроля качества выполнения анализов;
- журнал учета построения и контроля градуировочных характеристик;
- журнал учета качества дистиллированной воды и т.д.

Все эти журналы реализованы в электронном варианте в ЛИС "Химик-аналитик". Приведенный список журналов и сами формы журналов может корректироваться под особенности конкретной лаборатории.

Журнал регистрации результатов анализов проб нефтяной эмульсии на водосодержание

Дата отбора: 05.05.2016 Анализы завершены

Цех:
 Месторождение:
 Месторождение:
 Список показателей:
 Вода

Дата отбора	Время отбора	Ан-зы заверш.	Скважина	Куст	Пласт	Дата анализ...	H1	H2	K
05.05.2016	00:00	☒	1389	91A	16C10, 26C11	07.05.2016	75	105	0,81
05.05.2016	11:00	☒	3040	91A	16C10, 6C9/	07.05.2016	57	96	0,81
05.05.2016	00:00	☒	1429	51A	16C10, 26C11	07.05.2016	42	72	0,81
05.05.2016	10:45	☒	3040	91A	16C10, 6C9/	07.05.2016	52	91	0,81
05.05.2016	00:00	☒	1517	576	16C10, 26C11	10.05.2016	67	117	0,81
05.05.2016	00:00	☒	1517	576	16C10, 26C11	11.05.2016	76	94	0,81

Результаты:

Показатель	Результат	Погрешность	Ед. изм.	Норма	Превышение нормы
Содержание воды	81,66	3,27	%		

Рис. 2.9. Табличная форма ввода данных в лабораторный журнал

В лаборатории должна обеспечиваться как прослеживаемость проб (когда и где отобрана проба, на какой стадии анализа она находится, на каких рабочих местах, какие анализы выполнены, соответствуют ли результаты соответ-

ствующим нормативам и др.), так и метрологическая прослеживаемость результатов анализа (на каком оборудовании выполнялся анализ, как и когда оно поверялось, ремонтировалось, выполнение процедур его проверки после ремонта; приобретение, хранение, использование стандартных образцов; приготовление аттестованных смесей для градуировки, оперативного контроля и контроля стабильности; кто выполнил анализ, какова его квалификация, когда он прошел обучение, когда последний раз переаттестован; каковы результаты внутрилабораторного контроля, предшествующего выполнению данного анализа по данной методике и др.).

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

2.5.5. Контроль метрологических характеристик методики анализа

Результаты измерений, получаемые по методике анализа, подлежат контролю их качества в соответствии с процедурами, регламентированными в документе на методику анализа, в соответствующем разделе Руководства по качеству лаборатории (по ГОСТ ISO/IEC 17025-2019) или в отдельном внутреннем документе лаборатории, разработанными с учетом требований РМГ 76-2014 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Приписываемые результатам измерений значения показателей точности должны подтверждаться результатами внутреннего контроля. При этом нормативы контроля должны быть взаимоувязаны с используемыми значениями показателей точности.

Процедуры, нормативы и периодичность контроля точности результатов измерений определяют с учетом конкретных условий их применения в лаборатории (многообразия анализируемых объектов, частоты их сменяемости, периодичности контроля объектов, стабильности состава проб и т.п.).

Контроль качества результатов анализа со стороны внешних организаций обеспечивают путем участия лабораторий, применяющих методики анализа, в программах проверок квалификации посредством межлабораторных сравнительных испытаний.

Вопросы, связанные с контролем качества результатов анализа, рассмотрены в следующей главе этой книги.

Глава 3

ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

3.1. Качество результатов анализа

3.1.1. Качество и обеспечение качества результатов анализа

В настоящее время все большее внимание уделяется вопросам качества и обеспечения качества. Дадим определения этим понятиям [20, 31, 32].

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.

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

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

Обеспечение и контроль качества являются составными частями системы качества.

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

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

Для достижения качества используются следующие основные ресурсы [30, 31]:

1. Персонал необходимой квалификации с достаточным стажем работы. Специалисты, постоянно повышающие уровень квалификации и профессионализма.
2. Фонд нормативных документов:
 - на методы количественного химического анализа;
 - организационно-методических документов;
 - нормативных документов, устанавливающих правила и порядок проведения работ химического анализа;

- документов, регламентирующих содержание загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, пищевых и других продуктах;
 - методики контроля, испытаний, химического анализа.
3. Технические ресурсы, включающие в себя:
- средства измерений;
 - оргтехнику;
 - испытательное оборудование;
 - вспомогательное оборудование;
 - стандартные образцы;
 - реактивы;
 - химическую посуду;
 - оборудование для отбора и хранения проб;
 - материалы и условия для работы;
 - программное обеспечение.
4. Инженерные ресурсы:
- система электроснабжения;
 - система вентиляции;
 - система водоснабжения и канализации;
 - производственные площади.
5. Организационные ресурсы:
- положение об аккредитованной лаборатории;
 - руководство по качеству;
 - паспорт аккредитованной лаборатории;
 - планы-графики работ;
 - приказы;
 - распоряжения;
 - указания вышестоящих органов.

3.1.2. Контроль и управление качеством результатов анализа

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

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

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

Одним из видов внутреннего контроля является **предупредительный контроль**, при котором проверяют следующие факторы [32]:

- 1) условия производственной среды:
 - ежедневный контроль показателей микроклимата в лаборатории;
 - периодический контроль параметров производственной среды (освещенность, вибрация, шум и др.);
 - ежедневный контроль чистоты рабочих мест и помещений.
- 2) условия и сроки хранения стандартных образцов и проверка оборудования:
 - сроки поверки средств измерений;
 - сроки аттестации испытательного оборудования;
 - наличие и сроки хранения стандартных образцов;
 - контроль стабильности градуировочных характеристик;
 - проверка мерной посуды;
 - проверка правильности функционирования оборудования.
- 3) условия и правила отбора проб и их подготовки и доставки (при необходимости):
 - контроль правильности отбора проб в соответствии с требованиями нормативной документации;
 - контроль правильности подготовки проб в лабораторию для анализа;
 - контроль времени доставки проб, их консервации и расконсервации.
- 4) условия, сроки хранения и качество реактивов, материалов, растворов:
 - входной контроль реактивов и расходных материалов;
 - контроль сроков годности реактивов, растворов, материалов, контроль за реактивами с истекшим сроком хранения;
 - контроль качества приготовленных растворов;
 - контроль качества дистиллированной (деионизированной) воды;
 - контроль качества расходных материалов и др.

Все факторы предупредительного контроля реализованы ЛИС "Химик-аналитик" в виде специализированных электронных журналов. В ЛИС также реализованы алгоритмы проверки качества реактивов с просроченным сроком хранения.

Внешний контроль аккредитованной лаборатории складывается из двух направлений:

1. Межлабораторные проверки, организуемые контролирующими организациями и органом по аккредитации. Обычно это сопоставление результатов определения показателей одной и той же пробы контролируемой и контролирующей лабораторий (например, по ГОСТ Р 8.690-2009, Р 50.4.006-2002, РМГ 58-2003, Р 50.2.011-2005).
2. Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания с использованием образцов для контроля, организуемые провайдерами или координаторами испытаний (НИИ метрологии, Центрами стандартизации и метрологии и др.), в которых одновременно участвуют несколько лабораторий. Они могут быть региональными, межрегиональными и всероссий-

скими. Успешное участие лаборатории в межлабораторных испытаниях увеличивает рейтинг лаборатории, является неоспоримым доказательством ее компетентности. Межлабораторные испытания могут также проводиться крупными предприятиями, имеющими несколько лабораторий (например, по РМГ 58-2003).

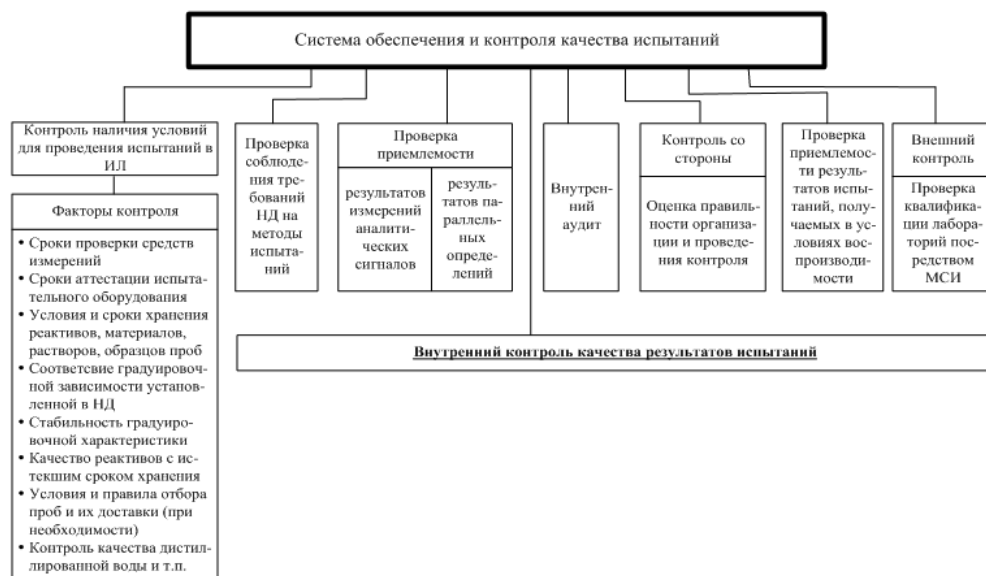


Рис. 3.1. Контроль и управление качеством результатов



* Для методик с постоянно оцененным значением показателя точности

Рис. 3.2. Формы внутреннего контроля качества результатов анализа

В целом, контроль и управление качеством результатов анализа могут быть представлены схемами (рис. 3.1–3.2), разработанными сотрудниками отдела ФГУП "Уральский НИИ метрологии" под руководством В.И. Паневой [33, 34].

3.1.3. Организация внутренних проверок и внутрिलाбораторного контроля

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

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

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

К участию в проверках могут привлекаться наиболее подготовленные и квалифицированные сотрудники лаборатории, не несущие непосредственной ответственности за проверяемую деятельность.

В ходе проведения внутренних проверок могут проверяться следующие виды деятельности:

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

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

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

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

Внутрिलाбораторный контроль регламентируется нормативной документацией на методики измерений, РМГ 76-2014, ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и отраслевыми документами.

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

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

3.1.4. Оперативный контроль процедуры анализа

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

Целями оперативного контроля являются: проверка готовности к выполнению анализов; подтверждение условий и возможностей для получения правильных и точных результатов анализа; оперативное оценивание качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений [14, 17–19, 35, 36].

В зависимости от принятой в лаборатории процедуры организации выполнения контрольных процедур результаты оперативного контроля могут фиксироваться как в специальных журналах контрольных измерений, так и в рабочих журналах лаборанта. При этом в любом случае делаются пометки о

дате оперативного контроля и цели его поверки (например, контроль проводится: по плану, после ремонта прибора, получения результата как медианы и др.).

Согласно РМГ 76-2014, 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 (ОК) или аттестованные смеси (АС);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы разбавленные;
- рабочие пробы, разбавленные с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы с измененной навеской;
- рабочие пробы стабильного состава.

Схема оперативного контроля процедуры анализа предусматривает:

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

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

Средствами для контроля являются образцы для контроля (ОК) в виде стандартных образцов или аттестованных смесей анализируемых объектов. Необходимо учитывать основные требования к образцам для контроля: ОК по составу должны соответствовать матрицам анализируемых проб; ОК должны быть с известными аттестованными значениями определяемых показателей; причем

$$d \leq \Delta_n / 3,$$

где d – характеристика погрешности аттестованного значения образца для контроля;

Δ_n – абсолютная величина характеристики погрешности результата анализа в лаборатории, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Образцами для контроля также могут служить стандартные образцы, приготовленные на основе рабочих проб анализируемых объектов при отсутствии в них данного компонента или с малой его концентрацией, в которые введена точная концентрация искомого компонента. Компонент вводят в пробу до стадии пробоподготовки.

Алгоритм проведения процедуры контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры

K_k , равного разности между результатом контрольного определения аттестованной характеристики в образце для контроля – X_{np} и его аттестованным значением – C , с нормативом оперативного контроля точности – K .

Результат контрольной процедуры равен:

$$K_k = X_{np} - C.$$

Норматив контроля погрешности равен:

$$K = \Delta_n.$$

Точность контрольного определения признают удовлетворительной, если:

$$|K_k| \leq K.$$

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

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

Средствами контроля по данному алгоритму являются рабочие пробы и рабочие пробы с известной добавкой компонента. Величина добавки (C_d) должна удовлетворять условию:

$$C_d > \Delta_{X_d} + \Delta_{X_{np}},$$

где Δ_{X_d} и $\Delta_{X_{np}}$ – значения характеристик погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие расчетной концентрации компонента в пробе с добавкой и для исходной пробы без добавки компонента. Оба результата (пробы и пробы с добавкой) должны находиться в одном поддиапазоне измерений области действия методики анализа.

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = X_d - X_{np} - C_d,$$

где X_d – результат контрольного определения концентрации компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r ;

X_{np} – результат контрольного определения концентрации компонента в рабочей пробе без добавки – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r ;

C_d – величина добавки определяемого компонента, в единицах концентрации пробы.

Норматив оперативного контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{(\Delta_{X\partial}^2 + \Delta_{Xnp}^2)}.$$

где Δ_{Xnp} , $\Delta_{X\partial}$ – характеристики погрешности результатов анализа исходной рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|K_k| \leq K.$$

При невыполнении этого условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам. В разделе 5.2. настоящего издания этот алгоритм рассмотрен более подробно с использованием ЛИС "Химик-аналитик".

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

Средствами контроля по данному алгоритму являются рабочие пробы, разбавленные рабочие пробы и разбавленные рабочие пробы с известной добавкой компонента. Коэффициент разбавления η и значения добавки C_∂ должны удовлетворять условиям:

$$(X_{np} - X_{np} / \eta) > (\Delta_{Xnp} + \Delta_{Xp}), \text{ и} \\ C_\partial > (\Delta_{Xp} + \Delta_{Xp\partial}),$$

где X_{np} – результат анализа исходной рабочей пробы; Δ_{Xnp} , Δ_{Xp} , $\Delta_{Xp\partial}$ – характеристики погрешности результатов анализа исходной рабочей пробы, разбавленной рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы с добавкой.

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе, разбавленной рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе с добавкой, то значения коэффициента разбавления и величина добавки могут быть установлены с учетом рекомендаций таблицы 3 РМГ 76-2014.

Например, при кратности разбавления равной двум ($\eta = 2$) рекомендуемая величина добавки составляет 100 % от содержания компонента в разбавленной рабочей пробе в анализируемом объекте.

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

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_k = X_{p\partial} + (\eta - 1) * X_p - X_{np} - C_\partial.$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{(\Delta_{Xp\partial}^2 + (\eta - 1)^2 * \Delta_{Xp}^2 + \Delta_{Xnp}^2)},$$

где: $\Delta_{X_{np}}$, Δ_{X_p} и $\Delta_{X_{p\phi}}$ – значения характеристик погрешности результатов определений, установленные в лаборатории, соответствующие концентрациям компонента в исходной пробе, разбавленной пробе и разбавленной пробе с добавкой компонента соответственно.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|K_k| \leq K.$$

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

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

Средствами контроля являются исходные рабочие пробы и рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении. Коэффициент разбавления η должен удовлетворять условиям:

$$(X_{np} - X_{np} / \eta) > (\Delta_{X_{np}} + \Delta_{X_p}),$$

где X_{np} – результат анализа исходной рабочей пробы; $\Delta_{X_{np}}$, Δ_{X_p} – характеристики погрешности результатов анализа исходной рабочей пробы и разбавленной рабочей пробы.

Если для показателя точности результатов анализа установлено постоянство его значений в относительных единицах для диапазона, охватывающего содержание компонента в рабочей пробе и разбавленной рабочей пробе, то значения коэффициента разбавления может быть установлен с учетом рекомендаций таблицы 3 РМГ 76-2014.

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_k = \eta * X_p - X_{np},$$

где: X_{np} и X_p – результаты контрольных определений содержания компонента в исходной и разбавленной пробе соответственно; η – кратность разбавления.

Норматив контроля рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{(\eta^2 * \Delta_{X_p}^2 + \Delta_{X_{np}}^2)},$$

где: $\Delta_{X_{np}}$ и Δ_{X_p} – значение характеристик погрешности результатов исходной и разбавленной пробы соответственно.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_k| \leq K.$$

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

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с использованием контрольной процедуры для контроля точности с применением метода варьирования навески

Средствами контроля являются исходные рабочие пробы с массой навески – m_{np} и рабочие пробы с уменьшенной (варьируемой) массой (объемом) навески – m_6 . Коэффициент изменения массы навески η рассчитывают по формуле

$$\eta = m_{np} / m_6.$$

Значение коэффициента изменения навески η должно удовлетворять условию

$$(X_{np} - X_{np} / \eta) > (\Delta_{X_{np}} + \Delta_{X_6}),$$

где X_{np} – результат анализа исходной рабочей пробы; $\Delta_{X_{np}}$ и Δ_{X_6} – значение характеристик погрешности результатов анализа исходной пробы и пробы с измененной навеской.

Коэффициент изменения навески η (для методик с постоянством показателей качества в относительных величинах) может быть установлен с учетом рекомендаций таблицы 3 РМГ 76-2014.

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = X_6 - X_{np},$$

где X_6 — результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе с измененной навеской;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{X_{np}}^2 + \Delta_{X_6}^2)},$$

или, если характеристики погрешности одинаковы, по формуле $K = 1,41 * \Delta_{X_{np}}$.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_K| \leq K.$$

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

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

Средствами контроля по данному алгоритму являются рабочие пробы. Контрольная методика должна удовлетворять требованиям п. 5.10.1.1 РМГ 76-2014, в частности $R_K \leq R_{np}$, где R_K и R_{np} показатели внутрिलाбораторной прецизионности контрольной методики и контролируемой методики.

Результат контрольной процедуры рассчитывают по формуле:

$$K_K = X_{np} - X_K,$$

где X_{np} – результат контрольного определения пробы по контролируемой методике; X_k – результат контрольного определения той же пробы по контрольной методике.

Норматив контроля, который рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{(\Delta_{X_{np}}^2 + \Delta_{X_k}^2)},$$

где $\Delta_{X_{np}}$ – характеристика погрешности результата анализа по контролируемой методике анализа, соответствующая содержанию компонента в пробе; Δ_{X_k} – характеристика погрешности определений компонента в пробе по контрольной методике.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$|K_k| \leq K.$$

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

Алгоритм контроля повторяемости при получении результатов контрольных измерений

При выполнении контрольных измерений в соответствии с методикой анализа получают n результатов параллельных определений любого из вышеприведенных средств контроля, находящиеся в диапазоне концентраций применимости методики анализа. Результат контрольной процедуры равен:

$$r_k = X_{\max} - X_{\min}.$$

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

Проверяют условие:

$$r_k \leq r_n.$$

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

Если $r_k > r_n$, 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.

Алгоритм контроля внутрिलाбораторной прецизионности при организации контрольной процедуры

Образцами для выполнения данной процедуры являются стабильные рабочие пробы или образцы для контроля. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему (массы), необходимому для проведения контрольных определений по данной методике. Отобранный

объем (массу) делят на две части и анализируют в условиях внутрिलाбораторной прецизионности при соблюдении условий и сроков хранения проб.

Получают соответственно первичный результат анализа X_{np} и повторный результат анализа X_{np2} , одной и той же пробы или ОК.

Рассчитывают результат контрольной процедуры:

$$R_k = X_{np} - X_{np2}.$$

Нормативом контроля внутрिलाбораторной прецизионности является предел внутрिलाбораторной прецизионности (R_L), который устанавливается на основе экспериментов, выполненных в лаборатории при внедрении методики, или расчетом на основе предела воспроизводимости (R), взятого из документа на методику анализа, для $X_{cp} = (X_{np} + X_{np2}) / 2$:

$$R_L = 0,84 * R.$$

Результаты, полученные в условиях внутрिलाбораторной прецизионности (X_{np} и X_{np2}), считают удовлетворительными при выполнении условия:

$$|R_k| \leq R_L.$$

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

Сопоставление методов контроля погрешности показывает [37], что методы с применением образцов для контроля, контрольной методики и с применением добавок в сочетании с разбавлением позволяют выявить как случайную составляющую погрешности, так и систематическую, в то время как применение метода разбавления или метода с использованием добавок может выявить только случайную составляющую погрешности результатов анализа.

Следует отметить, что в соответствии с РМГ 76-2014 (п. 4.15) результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимом с каждой серией рабочих проб или по другому постоянно действующему плану, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа. Совмещение оперативного контроля с контролем стабильности результатов анализа позволяет оперативно управлять качеством анализа в лаборатории.

Однако для контроля стабильности нельзя использовать результаты оперативного контроля, выполненного:

- при повторной реализации контрольных процедур;
- для особых случаев: при смене партии реактивов, после получения результата анализа как медианы и др.

3.2. Контроль стабильности результатов анализа

3.2.1. Основные формы контроля стабильности

Контроль стабильности результатов анализа проводится для обеспечения качества результатов анализа, представляемых в протоколах заказчикам, подтверждения технической компетентности лаборатории и для оценки деятельности лаборатории в целом [14, 17–19, 35–39]. В РМГ 76-2014 с учетом ГОСТ Р ИСО 5725-2002 предлагаются следующие формы контроля стабильности:

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

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

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

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

Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа является средством проверки качества результатов анализа на основе небольшого

числа контрольных процедур в серии (не менее пяти). Серию результатов анализа для контрольных процедур по проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа можно планировать, когда необходимо достаточно быстро, например, в течение недели или месяца, получить достоверные экспериментальные данные о качестве результатов анализа. Такую проверку можно рекомендовать:

- при сезонном использовании методики – перед началом сезона;
- если в лаборатории достаточно большой перечень анализируемых объектов и определяемых показателей, а проводимый анализ разных объектов эпизодичен, т.е. когда нецелесообразно или невозможно строить контрольные карты.

Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку является средством проверки качества результатов анализа рабочих проб, выполненных за определенный достаточно длительный (0,5–2 года) период времени. Серию результатов анализа для контрольных процедур выборочного статистического контроля можно специально не планировать, а использовать ранее документированные результаты, делая из них выборку случайным образом. Целью выборочного статистического контроля является подтверждение стабильности качества результатов за длительный период.

Следует отметить, что контроль стабильности результатов анализа является одним из видов статистического контроля. По данному вопросу в России существует значительное число стандартов серии по статистическим методам: от ГОСТ Р 50779.0-95 до ГОСТ Р 50779.77-99.

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

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

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

Серия может быть фактическая (с числом процедур на текущее время) или плановая. Серия может касаться одного показателя качества результатов анализа или нескольких одновременно, соответственно в ней могут реализовываться один или несколько алгоритмов контроля. В последнем случае одна серия результатов анализа контрольных процедур может содержать несколько серий контрольных процедур, сформированных на основе одних и тех же результатах анализа. Например, серия результатов анализа, выполненных с использованием ОК разными исполнителями на разных рабочих местах, может быть использована в построении карт Шухарта для контроля погрешности, внутрिलाбораторной прецизионности и повторяемости одновременно.

Серия результатов анализа контрольных процедур может быть представлена своим "циклом жизни". Этот цикл начинается с оценки исходных данных, на основе которых формулируются цели и задачи серии, далее разрабатывается план ее выполнения, проводится реализация плана и заканчивается цикл получением итогов по серии, используемых в дальнейшем в деятельности лаборатории, связанной с контролируемой методикой анализа. На рисунке 3.3 отражено взаимодействие элементов внутрिलाбораторного контроля в процессе реализации контрольных процедур для конкретной серии результатов анализа. Процесс начинается с отображения исходных данных, к которым относятся:

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

Требования лаборатории относительно методики анализа в общем случае могут быть разные, они зависят от стадии жизненного цикла методики [40]. На рассматриваемой стадии они совпадают с **целями серии**:

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

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

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

Методики анализа с точки зрения использования алгоритмов контроля стабильности показателей качества результатов анализа можно классифицировать следующим образом:

1. В зависимости от диапазона измерений методики анализа:
 - методики с одним диапазоном измерения;
 - методики с диапазоном измерений, разбитым на поддиапазоны.
2. В зависимости от представления показателей качества результатов анализа в диапазоне или в поддиапазоне измерений:
 - методики, в которых показатели качества представлены постоянными в единицах измеряемых содержаний в поддиапазонах (абсолютных величинах);
 - методики, в которых показатели качества представлены постоянными в относительных величинах в поддиапазонах;
 - методики, в которых показатели качества представлены в виде зависимости от измеряемых содержаний в поддиапазонах.

Для случаев организации контроля стабильности показателя качества в одном поддиапазоне измерений методики анализа (результаты анализа кон-

трольных измерений принадлежат одному поддиапазону измерений) используются следующие виды алгоритмов контроля стабильности:

- для методик с постоянными абсолютными величинами показателей качества – алгоритмы в абсолютных единицах измеряемых содержаний (абс.);
- для методик с постоянными относительными единицами – алгоритмы в относительных величинах (отн.);
- для методик, у которых показатели качества представлены в виде зависимости от измеряемых содержаний – алгоритмы в приведенных величинах (прив.).

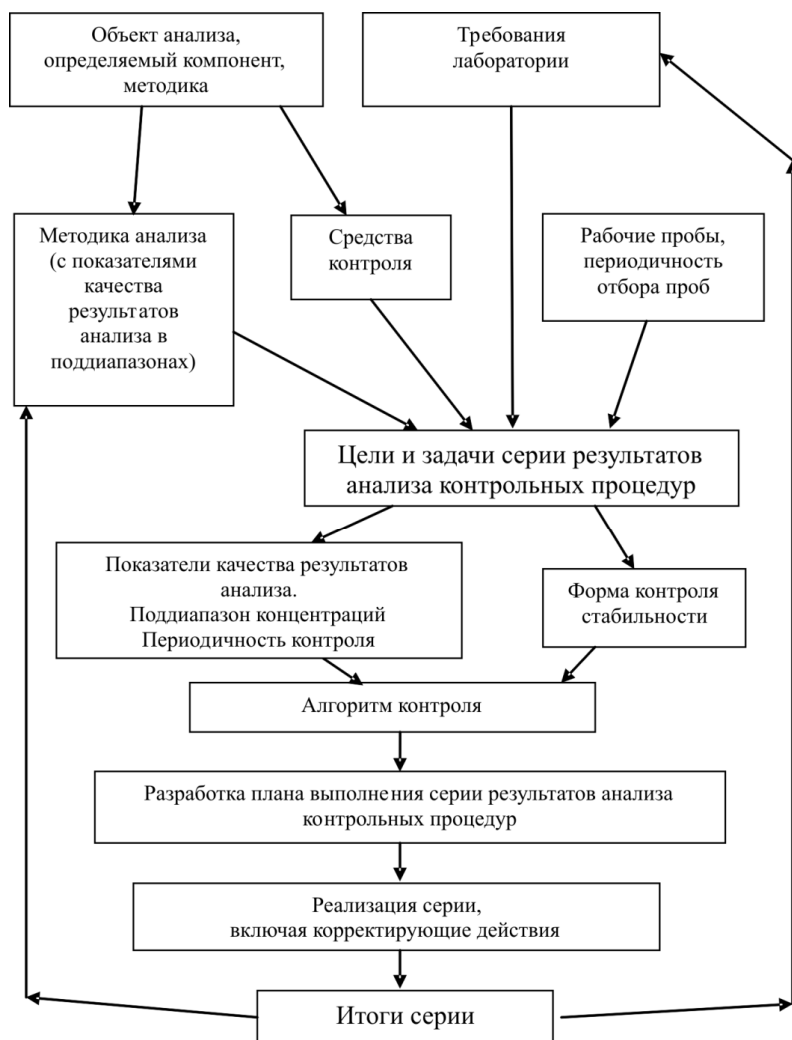


Рис. 3.3. Взаимосвязь между элементами внутрिलाбораторного контроля в процессе реализации контрольных процедур при контроле стабильности серии результатов анализа

Если используется средство контроля с одним значением концентрации (один образец для контроля или одна стабильная рабочая проба), то для любой методики возможно использование алгоритмов контроля в единицах определяемых содержаний. Если в одной серии результатов анализа контрольных процедур используются средства контроля с разными значениями концентраций в разных поддиапазонах, то в этом случае можно использовать алгоритмы контроля в приведенных величинах, независимо от того, к какой группе относится методика. Эти взаимосвязи в виде рекомендаций обобщены в таблице 3.1.

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

Примечание

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

Объекты анализа, представляющие собой продукты, изготовленные по определенной технологии, обычно достаточно стабильны. Для них, как правило, существует определенный ассортимент стандартных образцов: государственных и предприятий (организаций). Это позволяет использовать наиболее эффективные алгоритмы контроля с использованием образцов для контроля. В то же время во многих случаях создание стандартных образцов ограничено или очень проблематично, например, для объектов окружающей среды, для сточных вод.

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

Оценку стабильности рабочих проб проводят с учетом времени выполнения процедуры контроля стабильности результатов анализа данных проб, что оговаривается в РМГ 76-2014.

Таблица 3.1. Рекомендации по использованию видов алгоритмов контроля в зависимости от группы методики анализа и используемых средств контроля

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

Контрольные карты рассчитаны на 30 (и более) контрольных процедур, период набора такого числа контрольных процедур составляет от нескольких недель до нескольких месяцев. Для периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа достаточно 5–6 контрольных процедур, выполненных в разные дни в условиях внутрिलाбораторной прецизионности. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку имеет дело с уже полученными контрольными измерениями. Следовательно, если рабочие пробы стабильны в течение месяца (и более), их можно считать стабильными во всех случаях проведения внутрिलाбораторного контроля. Если проба и компонент стабильны, хотя бы в течение нескольких дней, то методике определения по этому компоненту можно контролировать с использованием алгоритмов по периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа.

Таблица 3.2. Рекомендации по использованию алгоритмов контроля в зависимости от стабильности рабочих проб и наличия средств контроля в одном поддиапазоне измерений

Алгоритмы	Рабочие пробы стабильны в течение нескольких			СО
	часов	суток	недель	
Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа				
С образцом для контроля				+
С добавкой и одной рабочей пробой		+	+	
С добавкой и несколькими рабочими пробами	р	+	+	
Контроль стабильности с использованием контрольных карт				
С образцом для контроля				+
С добавкой	р	р	+	
С разбавлением	р	р	+	
Варьированием навески	+	+	+	
С контрольной методикой	р	р	+	
Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку				
С образцом для контроля				н
С добавкой	н	н	н	
С разбавлением	н	н	н	
С контрольной методикой	н	н	н	

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

Если пробы нестабильны, то нельзя одну отобранную пробу использовать в течение всего периода контроля. В этом случае для каждой отдельной контрольной процедуры приходится отбирать рабочую пробу вновь. Таким образом, результаты для различных рабочих проб могут отличаться, колебаться по всему поддиапазону измерений, выбранному для контроля. Поэтому при необходимости рассчитать показатели качества результатов анализа для методик с постоянными абсолютными или относительными значениями показателей качества в поддиапазонах, аналитик может воспользоваться алгоритмами контроля, приведенными в таблице 3.2. Для методик, у которых показатели качества в поддиапазонах представлены в виде зависимости от содержаний, использование нестабильных рабочих проб связано с принципиальными затруднениями, которые придется решать за счет увеличения срока стабильности пробы по анализируемому компоненту, например, за счет консервации пробы.

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

Итак, с учетом вышесказанного может быть сформулирована цель (рис. 3.3) серии результатов анализа контрольных процедур, т.е. требования лаборатории к методике анализа на предстоящий планируемый период времени. Для выполнения указанной цели с учетом ресурсов лаборатории необходимо решение следующих **задач**:

- выбор показателя качества результатов анализа (одного или нескольких) который необходимо контролировать;
- выбор периода контроля, который связан с частотой отбора и анализа рабочих проб;
- выбор поддиапазона измерений (одного или нескольких), в котором будет осуществляться контроль.

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

Контрольные карты (КК) наиболее эффективны, универсальны, наглядны, но требуют значительного количества контрольных процедур (15–35), а поэтому малоприспособлены для контроля методик, по которым редко (несколько проб в квартал) выполняются анализы.

ПППА рекомендуется для случаев, когда требуется достаточно быстро, с минимальным числом контрольных процедур определить экспериментально обоснованные показатели качества результатов анализа: внутрिलाбораторную прецизионность, правильность, но результат контроля лаборатория получит только после окончания серии.

ВСК по АП используется для оценки качества результатов анализа за прошедший достаточно длительный период (месяц, квартал, год).

Формы контроля определяют группы алгоритмов (табл. 3.3). Выбор же конкретного алгоритма (абс., отн., прив.) определяется поставленной целью и средствами контроля (табл. 3.1 и 3.2).

Таблица 3.3. Формы внутрिलाбораторного контроля и группы алгоритмов при контроле точности результатов анализа

Формы контроля	Алгоритм контроля с использованием					
	образца для контроля	метода добавок	метода разбавления	метода варьирования	метода разбавления и добавки	контрольной методики
КК	+	+	+	+	+	+
ПППА	+	+	+			
ВСК	+	+	+	+	+	+

Оценка экспериментально обоснованных показателей качества результатов анализа всегда проводится только в одном поддиапазоне концентраций методики анализа. Для методик с постоянными показателями качества должны использоваться соответствующие им алгоритмы. Если используются несоответствующие алгоритмы, например, для методик с постоянными относительными величинами показателей качества используется алгоритм в абсолютных единицах измерения, то экспериментальная оценка может относиться только к одной концентрации. Для методик, у которых показатели качества представлены в виде зависимости от определяемых концентраций, оценка показателей качества на новый период по РМГ 76-2014 возможна только в одной точке (для одной концентрации). Оценка возможна при использовании любой формы контроля, однако число контрольных процедур должно быть достаточно большим и определяется по приложениям И и К РМГ 76-2014.

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

В процессе реализации серии контрольных процедур в соответствии с планом внутрिलाбораторного контроля ответственный сотрудник готовит контрольные пробы, шифрует их и выдает лаборантам среди обычных рабочих проб. Результаты этих анализов ответственный сотрудник переносит из рабочих журналов лаборантов в журнал учета контрольных процедур. В этом

журнале накапливаются данные по каждой серии результатов анализа контрольных процедур, на их основе строят контрольные карты, выполняют расчеты по итогам серии, делают заключение о стабильности результатов анализа за период, рассчитывают показатели качества результатов анализа на новый период, при необходимости назначаются новые показатели качества на следующий период контроля.

На этапе реализации контроля стабильности наиболее ярко проявляется преимущества контрольных карт, которые позволяют оперативно фиксировать не только превышение линий предупреждения или действия (контрольных границ), но и выявлять тревожные признаки и изменения в динамике стабильности выполнения анализа. Это позволяет адекватно реагировать на все контрольные и тревожные признаки, выполняя корректирующие и предупреждающие действия, и тем самым, держать процесс анализа в статистически контролируемом состоянии.

Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализов дает ответ о стабильности результатов анализа только после выполнения минимального числа контрольных процедур.

ВСК по АП в этом смысле еще менее продуктивен, так как итог подводится тогда, когда уже ни на что повлиять нельзя, поэтому он проводится только при полной уверенности лаборатории в стабильности качества своих результатов.

3.2.3. Контрольные карты Шухарта

Как отмечалось выше, для контроля стабильности результатов количественного химического анализа наиболее широко используются контрольные карты Шухарта в силу их универсальности, эффективности и наглядности. Их применение регламентируется ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и РМГ 76-2014. Основные типы контрольных карт разобраны также в ГОСТ Р 50779.42-99 "Статистические методы. Контрольные карты Шухарта".

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

- контроль повторяемости;
- контроль внутрिलाбораторной прецизионности;
- контроль точности с образцами для контроля;
- контроль точности методом добавок;
- контроль точности методом разбавления;
- контроль точности методом разбавления совместно с методом добавок;
- контроль точности методом варьирования навески;
- контроль точности с использованием контрольной методики.

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

- в абсолютных единицах измеряемых содержаний (абс.);

- в относительных величинах (отн.);
- в приведенных величинах (прив.).

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

Алгоритмы контроля стабильности в относительных величинах характеризуются результатами контрольных процедур, которые (в зависимости от выбранного алгоритма) затем делятся на значения среднего результата; на аттестованное значение; на корень квадратный из суммы квадратов результатов анализа рабочих проб, проб с добавкой, разбавленных и т.п. Пределы предупреждения карты Шухарта для контроля точности равны значению характеристики погрешности результатов анализа в относительных единицах. Этот вид алгоритмов контроля можно рекомендовать для методик анализа с постоянными относительными величинами показателей качества результатов анализа в поддиапазоне, так как он дает возможность оценить показатели качества в относительных величинах. При этом результаты контрольных измерений могут быть разбросаны по поддиапазону или использоваться несколько ОК с разными аттестованными значениями для организации одной серии контрольных процедур.

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

Карты Шухарта представляют собой графическое представление зависимости результатов контрольных процедур от времени (порядкового номера

контрольной процедуры). На карты при контроле повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности наносятся три контрольных линии (средняя, предупреждения, действия). На карты при контроле точности наносятся пять контрольных линий (средняя, верхний и нижний предел предупреждения, верхний и нижний предел действия).

Результаты контрольных процедур при контроле повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности всегда положительны, так как их рассчитывают по модулю. Результаты контрольных процедур при контроле точности рассчитываются со своим знаком, и откладываются по обе стороны от средней линии.

Показатели качества результатов анализа, на основе которых рассчитываются значения контрольных линий, устанавливаются заранее расчетным или экспериментальным путем на весь период контроля. Для каждой серии результатов анализа контрольных процедур заполняется информационная таблица.

Информационные таблицы для карт Шухарта содержат:

- 1) общую характеристику серии:
 - название методики;
 - контролируемые показатели качества;
 - выбранный алгоритм;
 - поддиапазон концентраций.
- 2) данные по методике анализа:
 - объект анализа;
 - определяемый компонент;
 - аббревиатура нормативного документа на методику, уточнение по методу;
 - единицы измерения содержания компонента;
 - значения показателей качества результатов анализа.
- 3) данные по серии:
 - период заполнения контрольной карты;
 - аттестованные значения образца для контроля (используемый государственный стандартный образец или аттестованная смесь), степень разбавления, величина добавки;
 - значения пределов предупреждения, пределов действия и средней линии по выбранному алгоритму контроля.
- 4) таблицу с экспериментальными данными.
- 5) тревожные и контрольные признаки.

Заполняемые формы информационных таблиц для построения контрольных карт, рекомендуемые в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2014, несколько отличаются. В РМГ 76-2014 кроме столбца "Примечание" ("Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределам действия или предупреждения") рекомендуется дополнительный столбец "Результаты интерпретации данных контрольных карт, требующих корректирующих действий с целью обеспечения стабильности процедуры анализа рабочих проб".

При этом в первом столбце фиксируется сообщение, которое является результатом анализа отдельной процедуры, во втором столбце указывают на тревожные признаки появления нестабильности, которые требуют анализа карты с учетом результатов предыдущих контрольных процедур.

После того, как определены основные характеристики серии (в дальнейшем изменять их уже нельзя) и составлена информационная таблица для карты Шухарта, можно приступать к непосредственной реализации серии результатов анализа контрольных процедур. В соответствии с календарным планом выполнения контрольных процедур и выбранным алгоритмом контроля даются задания лаборантам на выполнение анализов в виде шифрованных контрольных проб. На основе полученных результатов контрольных определений формируются контрольные процедуры. Результаты контрольных процедур заносят в информационную таблицу и **одновременно** откладывают на контрольной карте в соответствии с ее номером. Результат каждой процедуры сравнивается с пределами предупреждения и действия, а также визуально анализируется каждый раз вид карты в целом с учетом результатов предыдущих процедур. Результаты этого анализа (тревожные и контрольные признаки [41, 42] заносятся в соответствующие столбцы информационной таблицы.

В РМГ 76-2014 приведены следующие ситуации или тревожные и контрольные признаки, показывающие возможность нарушения стабильности. При контроле повторяемости и при контроле внутрिलाбораторной прецизионности:

- 1) одна точка вышла за предел действия методики;
- 2) девять точек подряд находятся выше средней линии;
- 3) шесть возрастающих точек подряд;
- 4) две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения;
- 5) четыре из пяти последовательных точек находятся выше половинной границы зоны предупреждения.

При контроле точности:

- 1) одна точка вышла за предел действия;
- 2) девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
- 3) шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
- 4) две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;
- 5) четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения;
- 6) восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии, и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

Появление любого из случаев, описанных в этих критериях, является указанием на присутствие особых причин, которые должны быть проанализированы и скорректированы. Этот набор признаков можно принять за основу, но аналитики должны обращать внимание на любую необычную ситуацию рас-

положения точек, которая может указывать на проявление особых (неслучайных) причин. Например, одной из таких неслучайных ситуаций расположения точек на контрольной карте может быть "4 одинаковых точки подряд"; это – специфический тревожный признак. Он связан не с качеством продукции, а с организацией работ в лаборатории: загроблением результатов анализа, загроблением результатов контрольных процедур или с другими причинами [42].

Построение контрольных карт на практике в аналитической химической лаборатории можно рассмотреть на некоторых примерах, приведенных ниже.

3.2.4. Примеры построения контрольных карт Шухарта

Пример 1. Контроль повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности и точности с использованием образца для контроля

Исходные данные:

Методика анализа – ГОСТ 31866-2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. Определяемый элемент – кадмий. Для этого элемента в стандарте на метод приведены метрологические характеристики методики анализа, указанные в таблице 3.4.

При внедрении ГОСТ 31866-2012 в лаборатории оценены и установлены в показатели точности (% отн.) результатов анализа питьевых вод на содержание кадмия во всех поддиапазонах измерений. Для примера, в диапазоне от 0,0005 до 0,0020 мг/дм³ эти показатели качества результатов измерений представлены в таблице 3.5. Этот поддиапазон выбран для примера организации контроля стабильности путем одновременного построения трех карт Шухарта с использованием образца для контроля.

Используемый образец для контроля с аттестованным значением $C = 0,0010$ мг/дм³ готовился на основе реальной водопроводной питьевой воде еженедельно, поскольку предварительно определено, что содержание кадмия в воде значительно (более, чем на порядок) ниже 0,0010 мг/дм³.

Таблица 3.4. Метрологические характеристики методики анализа при определении содержания кадмия в питьевой воде

Диапазон измерения массовых концентраций элемента, мг/дм ³	Границы относительной погрешности $\pm\Delta$, % отн.	Предел повторяемости при $n = 2$ $r_{отн.}$, % отн.	Предел воспроизводимости $R_{отн.}$ % отн.
От 0,00010 до 0,00050 вкл.	40	35	50
Св. 0,00050 до 0,0020 вкл.	30	25	40
Св. 0,0020 до 0,0050 вкл.	25	20	30
Св. 0,0050 до 1,0 вкл.	20	17	25

Таблица 3.5. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Поддиапазон концентраций, мг/дм ³	Границы относительной погрешности $\pm\Delta_{\text{л}}$, % отн.	Предел повторяемости при $n = 2$ $r_{\text{отн}}$, % отн.	Предел внутрिलाбораторной прецизионности $R_{\text{л,отн}}$, % отн.
Св. 0,00050 до 0,0020 вкл.	23	17	34

В водопроводную питьевую воду вводилось 0,0010 мг/дм³ ионов кадмия. Считаем, что принятое опорное значение $C = 0,0010$ мг/дм³ с относительной погрешностью не более 2 %. Использование такого образца для контрольных процедур позволяет одновременно организовать контроль повторяемости, контроль внутрिलाбораторной прецизионности и контроль точности.

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

Несмотря на то, что методика анализа характеризуется постоянством метрологических характеристик в относительных единицах, контрольные карты Шухарта планируется построить в абсолютных единицах для:

- контроля повторяемости;
- контроля внутрिलाбораторной прецизионности;
- контроля точности с использованием образца для контроля.

Алгоритм построения карт Шухарта в абсолютных единицах является более простым при расчетах и удобным для разбора и понимания сути процесса.

Используя принятое опорное значение, равное 0,0010 мг/дм³, характеристики погрешности результатов анализа (в процентах относительных), проводим расчет границ для построения контрольных карт Шухарта в абсолютных единицах.

Предварительные расчеты

Находим СКО повторяемости: $\sigma_{r,\text{отн}} = r_{\text{отн}} / 2,77 = 17 / 2,77 = 6$ % отн.

Находим СКО внутрिलाбораторной прецизионности: $\sigma_{R_{\text{л,отн}}} = R_{\text{л,отн}} / 2,77 = 34 / 2,77 = 12$ % отн.

Используем значения границы относительной характеристики погрешности, $\pm\Delta_{\text{л}}$, % отн., равные 23 % отн.

Используем относительные значения $\sigma_{R_{\text{л,отн}}} = 12$ %; $\sigma_{r,\text{отн}} = 6$ %; $\pm\Delta_{\text{л}} = 23$ %, которые переводим в абсолютные величины для данного принятого опорного значения $C = 0,0010$ мг/дм³:

- показатель повторяемости:
 $\sigma_e = (6 / 100) * 0,0010 = 0,00006$ мг/дм³;

- показатель внутрिलाбораторной прецизионности:

$$\sigma_{R_L} = (12 / 100) * 0,0010 = 0,00012 \text{ мг/дм}^3;$$

- показатель точности:

$$\Delta_L = (\Delta_L / 100) * C = (23 / 100) * 0,0010 = 0,00023 \text{ мг/дм}^3.$$

Проведем расчеты значений средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для построения карт Шухарта. Для простоты построения графиков перейдем от мг/дм^3 к мкг/дм^3 :

Расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля повторяемости проводится следующим образом:

$$r_{cp} = 1,128 * \sigma_r = 1,128 * 0,00006 = 0,0000697 = 0,000070 \text{ мг/дм}^3 = 0,070 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$r_{np} = 2,834 * \sigma_r = 2,834 * 0,00006 = 0,0001751 = 0,000175 \text{ мг/дм}^3 = 0,175 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$r_o = 3,686 * \sigma_r = 3,686 * 0,00006 = 0,0002278 = 0,000228 \text{ мг/дм}^3 = 0,228 \text{ мкг/дм}^3.$$

На основании рассчитанных значений линий выбираем масштаб при построении карты Шухарта для контроля повторяемости (см. рис. 3.4).

Расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля внутрिलाбораторной прецизионности проводится следующим образом:

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

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

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

На основании рассчитанных значений линий выбираем масштаб при построении карты Шухарта для контроля внутрिलाбораторной прецизионности (см. рис. 3.6).

Расчет средней линии, пределов предупреждения и пределов действия для контроля точности с использованием образца для контроля проводим по формулам (для простоты построения графика переведем мг/дм^3 в мкг/дм^3):

$$K_{cp} = 0 \text{ мг/дм}^3,$$

$$K_{np} = \pm \Delta_L = \pm 0,000230 \text{ мг/дм}^3 = \pm 0,230 \text{ мкг/дм}^3,$$

$$K_o = \pm 1,5 * \Delta_L = \pm 1,5 * 0,000230 = \pm 0,00035 \text{ мг/дм}^3 = \pm 0,350 \text{ мкг/дм}^3.$$

На основании рассчитанных значений линий выбираем масштаб при построении карты Шухарта для контроля точности (см. рис. 3.8).

Постановка эксперимента, построение и анализ контрольных карт Шухарта

В ходе выполнения работ по контролю стабильности результатов анализов с образцом для контроля в течение четырех запланированных месяцев получено 30 результатов определения содержания кадмия в питьевой воде в разные дни различными лаборантами. При этом всегда проводится по два параллельных определения.

Таблица 3.6. Результаты параллельных определений кадмия в питьевой воде и контрольных процедур для построения контрольных карт Шухарта в абсолютных единицах по контролю повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности и точности

Номер определения	Результаты параллельных определений (X_1, X_2), мг/дм ³		$X_{np}(X_i)$, мг/дм ³	$r_k = X_1 - X_2 $, мг/дм ³	$R_k = X_{i-1} - X_i $, мг/дм ³	$K_k = X_{np} - C$, мг/дм ³
1	0,000800	0,000826	0,000813	0,000026	—	–0,000187
2	0,001120	0,001010	0,001065	0,000110	0,000252	0,000065
3	0,001100	0,001000	0,001050	0,000100	0,000015	0,000050
4	0,000988	0,000980	0,000984	0,000080	0,000066	–0,000016
5	0,001280	0,001180	0,001230	0,000100	0,000246	0,000230
6	0,000998	0,001100	0,001049	0,000102	0,000181	0,000049
7	0,001003	0,000917	0,000960	0,000086	0,000089	–0,000040
8	0,001057	0,001006	0,001032	0,000051	0,000072	0,000032
9	0,000995	0,000875	0,000935	0,000120	0,000097	–0,000065
10	0,001000	0,000963	0,000982	0,000037	0,000047	–0,000018
11	0,001080	0,001039	0,001060	0,000041	0,000078	0,000060
12	0,001111	0,001000	0,001056	0,000111	0,000004	0,000056
13	0,001230	0,001048	0,001139	0,000182	0,000083	0,000139
14	0,001001	0,001110	0,001056	0,000109	0,000083	0,000056
15	0,001003	0,000891	0,000947	0,000112	0,000109	–0,000053
16	0,000798	0,001119	0,000958	0,000321	0,000011	–0,000042
17	0,000967	0,000999	0,000983	0,000032	0,000025	–0,000017
18	0,001196	0,001082	0,001139	0,000114	0,000156	0,000139
19	0,001051	0,001027	0,001039	0,000024	0,000100	0,000039
20	0,000836	0,001030	0,000933	0,000194	0,000106	–0,000067
21	0,001136	0,001009	0,001072	0,000127	0,000139	0,000072
22	0,001103	0,000888	0,000996	0,000215	0,000076	–0,000004
23	0,001240	0,001020	0,001130	0,000220	0,000134	0,000130
24	0,001007	0,001015	0,001011	0,000008	0,000119	0,000011
25	0,000937	0,000968	0,000952	0,000031	0,000059	–0,000048
26	0,001049	0,000913	0,000981	0,000136	0,000029	–0,000019
27	0,001107	0,001035	0,001071	0,000072	0,000090	0,000071
28	0,000100	0,000905	0,000952	0,000095	0,000119	–0,000048
29	0,001077	0,001030	0,001054	0,000047	0,000102	0,000054
30	0,000922	0,001048	0,000985	0,000126	0,000069	–0,000015

Каждый раз проводится расчет результатов контрольных процедур по формулам:

для контроля повторяемости:

$$r_k = |X_1 - X_2|, \text{ мг/дм}^3,$$

для контроля внутрिलाбораторной прецизионности:

$$R_k = |X_{i-1} - X_i|, \text{ мг/дм}^3,$$

для контроля точности с использованием образца для контроля:

$$K_k = X_{np} - C, \text{ мг/дм}^3.$$

Полученные в течение 4 месяцев результаты анализов и результаты контрольных процедур для контроля повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности и точности сведены в таблицу 3.6. Отметим, что при проведении предварительных расчетов представление данных проводится с большим числом знаков в результатах.

Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости

Полученные границы и результаты контрольных процедур в абсолютных единицах определений (мкг/дм^3) нанесены на карты Шухарта для контроля повторяемости, которая приведена на рисунке 3.4.

Анализ построенных контрольной карты повторяемости (рис. 3.4) показывает, что в целом, говорить о стабильности результатов контрольных процедур в условиях повторяемости нет оснований. В данном эксперименте одна (16) точка вышла за предел действия; две (22, 23) из трех последовательных находятся выше предела предупреждения; четыре (20, 21, 22, 23) из пяти последовательных точек находятся выше половинной зоны предупреждения.

После построения контрольной карты повторяемости целесообразно рассчитать новое значение показателя повторяемости. Для этого используем результаты расчета контрольных процедур серии с тремя линиями. При этом результат контрольной процедуры, который вышел за предел действия, считаем грубым выбросом и его не учитываем при расчете:

$$\begin{aligned}\sigma'_r &= \frac{\sum_{i=1}^L r_k}{1,128 \cdot L} = \sum (0,000026 + 0,00011 + \dots + 0,000126) / (1,128 \cdot 29) = \\ &= 0,000078 \text{ мг/дм}^3.\end{aligned}$$

Сравнивая полученное значение $\sigma'_r = 0,000078 \text{ мг/дм}^3$ с тем, которое было использовано для назначения границ $\sigma_r = 0,000060 \text{ мг/дм}^3$, видим, что рассчитанное значение несколько выше, чем используемое для расчета линий на карте Шухарта по контролю повторяемости. Это совсем не означает, что в течение контролируемого периода лаборатория работала с превышением значения предела повторяемости по методике, который равен 0,00025 для аттестованного значения. Это подтверждается и при визуальном анализе построенной карты, тем более что пределы карты брались с запасом.

Поэтому можно для дальнейшей работы оставить прежние границы. При проведении анализов обратить внимание сотрудников на соблюдение условий повторяемости.

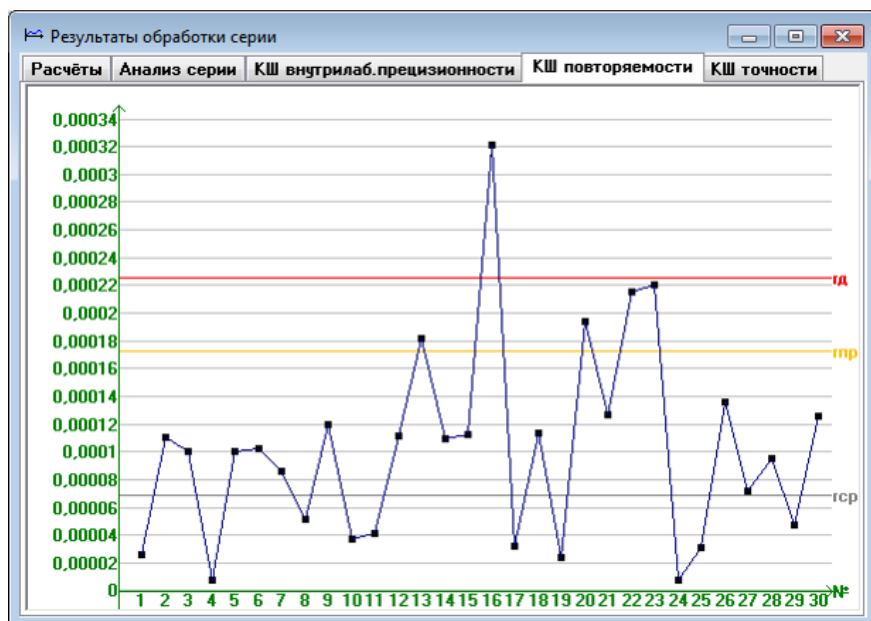


Рис. 3.4. Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости в единицах измеряемых содержаний по результатам определения содержания кадмия в питьевой воде

Внутрिलाб.прецизионностьТ		ПовторяемостьТ Л		Точность Л	Правильно
Диапазон	Абс.	%	СКО абс.	СКО, %	
ПовторяемостьТ по методике:					
от: 0,0005	0,000125	25	0,00004464	8,92857143	
до: 0,002	0,0005	25	0,00017857	8,92857143	
Вычисленные значения:					
от: 0,0005	0,00021606	43,212	0,000078	15,6	
до: 0,002	0,00021606	10,803	0,000078	3,9	
Метрология лабораторий:					
от: 0,0005	0,000085	17	0,00003036	6,07142857	
до: 0,002	0,00034	17	0,00012143	6,07142857	

Рис. 3.5. Расчет повторяемости на новый период ("Вычисленные значения") в ЛИС "Химик-аналитик" для рассматриваемого примера

Контрольная карта Шухарта для контроля внутрिलाбораторной прецизионности

По данным, приведенным в таблице 3.6, построим карту контроля стабильности текущих результатов в условиях внутрिलाбораторной прецизионности.

Результаты текущих расхождений, полученные в условиях внутрिलाбораторной прецизионности, рассчитанные по формуле: $R_k = |X_{i-1} - X_i|$, приведены в таблице 3.6. По этим данным строим карту Шухарта для контроля внутрिलाбораторной прецизионности в мкг/дм^3 , которая приведена на рисунке 3.6.

Анализ карты Шухарта по контролю внутрिलाбораторной прецизионности показывает, что ни одна точка не вышла ни за линию действия, ни за линию предупреждения. Тревожных признаков нет. Звездочки на 16 и 17-й процедурах, говорят о том, что эти результаты расчета сомнительные, т.к. основаны на результате анализа, не прошедшим процедуру контроля повторяемости. Это говорит о стабильности результатов контрольных измерений в условиях внутрिलाбораторной прецизионности. При этом результаты контрольных процедур, которые вышли за пределы действия, считаем грубым выбросом и его не учитываем при расчете ($L_{\text{вн.прец.}} = 27$).

По полученным результатам контрольных процедур можно оценить показатель внутрिलाбораторной прецизионности:

$$\sigma'_{R,l} = \frac{\sum_{i=1}^L R_k}{1,128 * L} = \frac{\sum (0,000252 + 0,000015 + \dots + 0,000069)}{(1,128 * 27)} = 0,000079 \text{ мг/дм}^3.$$

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

Контрольная карта Шухарта для контроля точности

По результатам вышеприведенного эксперимента можно также построить карту по контролю погрешности. Результаты контрольных процедур, рассчитанные по формуле: $K_k = X_{np} - C$, приведены в таблице 3.6 и на рисунке 3.8. Отметим, что при построении карты одна процедура (№ 16) со звездочкой, так как основана на результате анализа, не прошедшим контроль повторяемости, поэтому число не исключенных контрольных процедур при расчете точности (сдвига) – 29.

Анализ карты подтверждает стабильность результатов контрольных процедур.

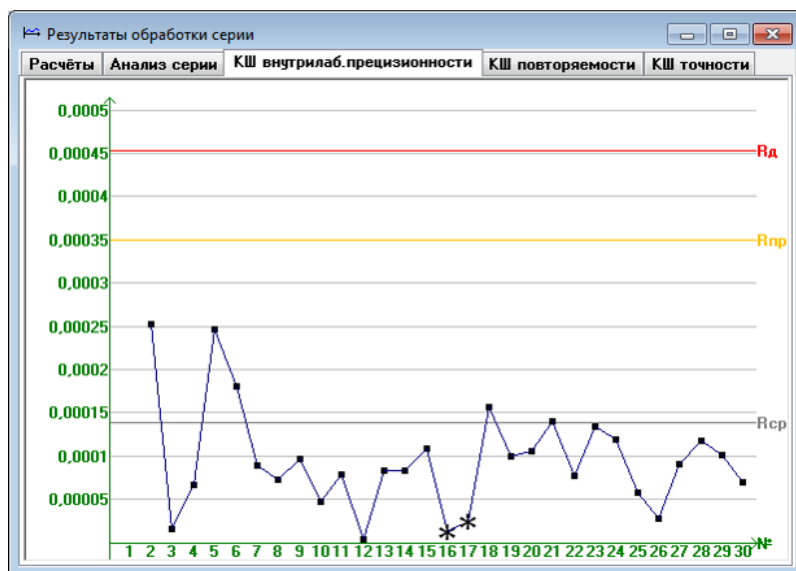


Рис. 3.6. Контрольная карта Шухарта для контроля внутрिलाбораторной прецизионности в единицах измеряемых содержаний по результатам определения кадмия в питьевой воде

Внутрिलाб. прецизионность Т			Повторяемость Т Л	Точность Л	Правильно
Диапазон	Абс.	%	СКО абс.	СКО, %	
Воспроизводимость Т по методике:					
от: 0,0005	0,0002	40	0,0000722	14,44043321	
до: 0,002	0,0008	40	0,00028881	14,44043321	
Вычисленные значения:					
от: 0,0005	0,00021883	43,766	0,000079	15,8	
до: 0,002	0,00021883	10,9415	0,000079	3,95	
Метрология лабораторий:					
от: 0,0005	0,00017	34	0,00006137	12,2743682	
до: 0,002	0,00068	34	0,00024549	12,2743682	

Рис. 3.7. Расчет внутрिलाбораторной прецизионности на новый период в ЛИС "Химик-аналитик" для рассматриваемого примера

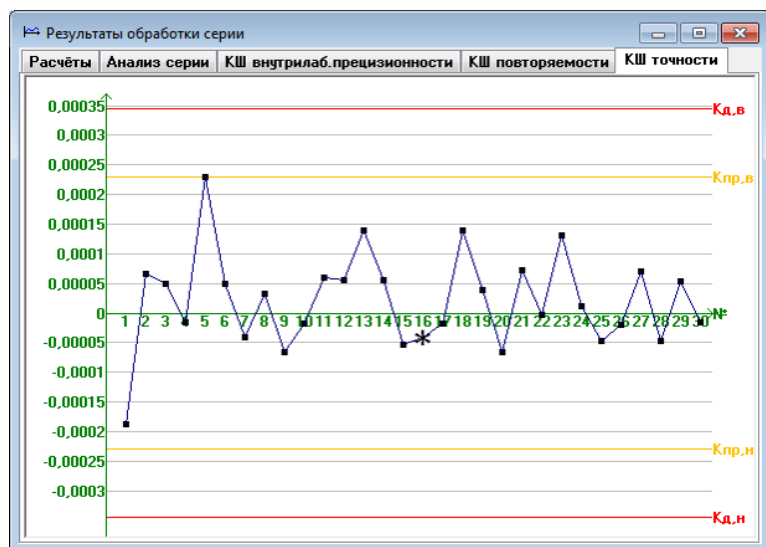


Рис. 3.8. Карта Шухарта для контроля точности результатов анализа с использованием ОК в единицах определяемых содержаний по результатам определения кадмия в питьевой воде

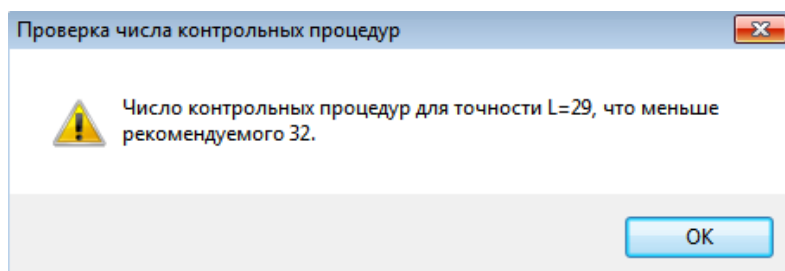


Рис. 3.9. Форма ЛИС с проверкой числа контрольных процедур

Проводим расчет характеристики погрешности результатов анализа по результатам контрольных процедур. Перед расчетом характеристики погрешности по РМГ 76-2014 рассчитывают оценку смещения θ'_l и точечную оценку показателя правильности

$$\begin{aligned}\theta'_l &= \left(\sum_{i=1}^{L=29} (X_{np} - C) \right) / L = \frac{K_{k,l}}{L} = \frac{(-0,000187) + (0,000065) \dots (0,000015)}{29} = \\ &= \frac{0,000659}{29} = 0,00002272, \\ \sigma'_{c,l} &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'=29} (K_{k,l} - \theta'_l)^2}{L(L-1)}} = \\ &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'=29} (X_{np} - C)^2 - 2\theta'_l K_{k,l} + \theta'^2_l L}{L(L-1)}} = \sqrt{\frac{(0,0000002 - 2 \cdot 0,00002272 \cdot 0,000659 + 0,00002272^2 \cdot 29)}{29 \cdot (29-1)}} = \\ &= 0,00001499 \text{ мг/дм}^3.\end{aligned}$$

Далее рассчитывают критерий Стьюдента $t = \frac{\theta'_L}{\sigma'_{C,L}} = \frac{0,00002272}{0,00001499} = 1,516$ и сравнивают его с табличным равным $t_{\text{табл}} = 2,05$ при степени свободы $f = 29 - 1 = 28$. Видим, что рассчитанный критерий меньше табличного, то есть смещение не значимо. Кроме того, $\frac{\sigma'_{C,L}}{\sigma'_{R,L}} = \frac{0,00001499}{0,000079} = 0,19$, что меньше 1/3 и можно СКО погрешности принять равной СКО внутрिलाбораторной прецизионности.

Поэтому расчет характеристики погрешности на новый период ведем по формуле

$$\Delta'_L = 2\sigma'_{R,L} = 2 * 0,000079 = 0,00016 \text{ мг/дм}^3.$$

В целом можно утверждать, что результаты контрольных процедур, а также результаты рабочих проб, полученные за контролируемый период являются стабильными. Для дальнейшего контроля стабильности результатов измерений на новый период можно оставить прежние границы. Если лаборатория постоянно работает над улучшением компетентности в проведении аналитических работ, то целесообразно на новый период использовать границы, рассчитанные из основе полученного Δ'_L .

Итак, имея стабильный образец для контроля, можно вести построение одновременно трех карт Шухарта, контролируя стабильность повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности и точности результатов измерений.

Пример 2. Контроль повторяемости с использованием рабочих проб с использованием алгоритма контроля в относительных единицах

Довольно часто лаборатории отказываются от построения контрольных карт Шухарта, ссылаясь на то, что анализируемые пробы всегда разные по составу и что пробы нестабильные. Однако карты Шухарта для контроля повторяемости можно строить и с использованием разных рабочих анализируемых проб, разных по составу и нестабильных. Покажем это на примере использования методики определения содержания общего железа в очищенных сточных водах.

Исходные данные

Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (издание 2011 г.). Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

В документе на методику приведены метрологические характеристики в виде стандартной и расширенной неопределенности, также указаны относительные значения предела повторяемости, которые приведены в таблице 3.7.

Данная методика давно используется в лаборатории. При процедуре ее внедрения в лабораторию показано, что показатели качества результатов анализа не превышают метрологических характеристик методики, указанных в документе на методику.

Таблица 3.7. Значения предела повторяемости при вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %
От 0,05 до 0,5 включ.	18
Св. 0,5 до 5 включ.	11
Св. 5 до 10 включ.	8

Целью контроля является 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. При этом отслеживали условие, что содержание железа находится в одном поддиапазоне концентраций. Для примера использованы данные анализов проб в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/дм³, для которого величина предела повторяемости постоянна и задана в относительных единицах, $r_{отн} = 18\%$ отн.

В качестве алгоритма контроля повторяемости выбираем алгоритм с построением карты Шухарта для контроля повторяемости в относительных единицах.

По результатам серии предполагается расчет предела повторяемости на новый период контроля. Число результатов контрольных процедур L , необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества результатов анализа, определяется по таблице приложения И.1 РМГ 76-2014 для оценки показателя повторяемости, которое равно 18 при $n = 2$ и неопределенности оценок не более 0,33. Значение неопределенности оценок, равное 0,33, наиболее часто рассматривают как основной критерий количественного химического анализа (см. также РМГ 76-2014 п.Б.3.2.1 сноска 1).

Для построения контрольной карты Шухарта следует задать границы, которые рассчитываются следующим образом: имея значение $r_{отн.} = 18\%$ отн. относительных, находим СКО повторяемости:

$$\sigma_{r,отн} = r_{отн} / 2,77 = 18 / 2,77 = 6,5\%.$$

Далее, исходя из рекомендованных (РМГ 76-2014 таблица 6) коэффициентов для $n = 2$, находим значения линий (границ) карты Шухарта:

- средняя линия равна: $r_{cp} = 1,128 * 0,01 * 6,5 = 0,073$;
- линия предела предупреждения равна: $r_{np} = 2,834 * 0,01 * 6,5 = 0,184$;
- линия предела действия равна $r_d = 3,686 * 0,01 * 6,5 = 0,240$.

Таблица 3.8. Результаты контрольных определений массовых концентраций железа в серии контрольных процедур для контроля повторяемости за полугодие 2016 года при анализе различных рабочих проб

№ процедуры	Результаты контрольных определений, мг/дм ³		Результат анализа, мг/дм ³ $X_{пр}$	Результат контрольной процедуры, $r_k = (X_{\max} - X_{\min}) / X_{пр};$ r_k
	X_1	X_2		
1	0,135	0,111	0,123	0,195
2	0,203	0,239	0,221	0,163
3	0,0739	0,0691	0,0715	0,067
4	0,194	0,236	0,215	0,195
5	0,0746	0,0632	0,0689	0,165
6	0,170	0,181	0,176	0,062
7	0,342	0,389	0,366	0,128
8	0,0514	0,0546	0,0530	0,060
9	0,480	0,500	0,490	0,041
10	0,0887	0,0853	0,0870	0,039
11	0,462	0,477	0,470	0,032
12	0,158	0,162	0,160	0,025
13	0,0869	0,0841	0,0855	0,032
14	0,347	0,364	0,356	0,048
15	0,0987	0,0951	0,0969	0,037
16	0,289	0,263	0,276	0,094
17	0,0913	0,0938	0,0926	0,027
18	0,411	0,427	0,419	0,038
19	0,0565	0,0537	0,0551	0,051
20	0,0796	0,0774	0,0785	0,028
21	0,0822	0,0856	0,0839	0,040
Итого				$\Sigma r_k = 1,519$

Значения этих границ откладываются на графике, масштаб которого выбран аналогично приведенному на рисунке 3.10.

В этом алгоритме результат контрольной процедуры в относительных единицах рассчитывается по формуле:

$$r_k = (X_{\max} - X_{\min}) / X_{пр};$$

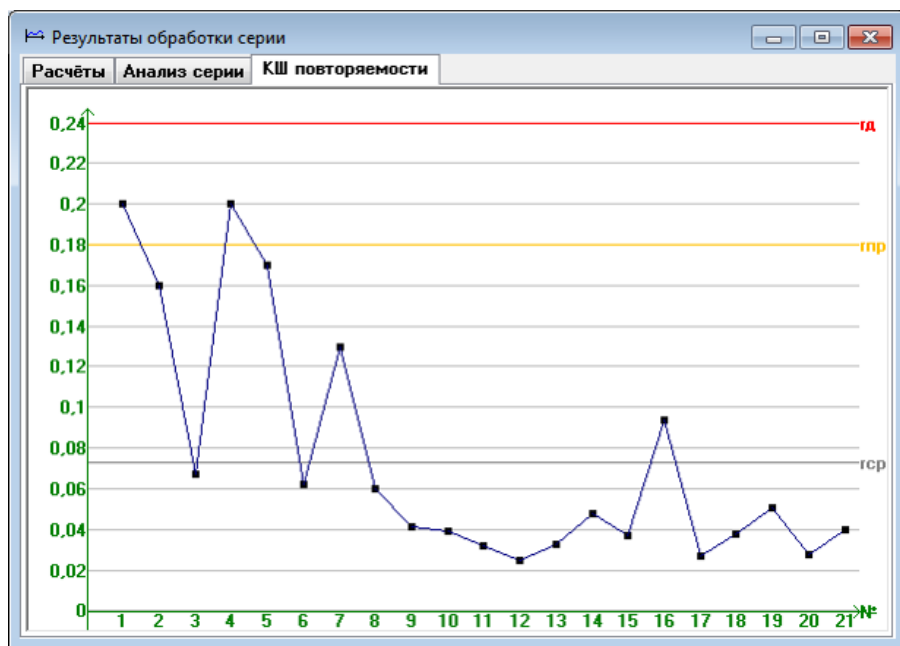


Рис. 3.10. Контрольная карта Шухарта в относительных единицах для контроля повторяемости по результатам определения массовой концентрации железа общего в очищенной сточной воде

где $X_{\text{макс}}$ – 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 двух параллельных результатов контрольных определений.

Например, результат первой контрольной процедуры, приведенный в таблице 3.8, равен:

$$r_k = (X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}) / X_{\text{пр}} = (0,135 - 0,111) / 0,123 = 0,195.$$

На подготовленный график последовательно наносятся значения результатов контрольных процедур, представленных в таблице 3.8, для каждого номера контрольной процедуры. Следует обратить внимание на то, что рабочие пробы каждый раз – разные, но все они находятся в одном и том же поддиапазоне измеряемых концентраций: от 0,05 до 0,5 мг/дм³. Общий вид карты Шухарта по контролю повторяемости, построенный по данным таблицы 3.8, приведен на рисунке 3.10.

При анализе этой карты (рис. 3.10) следует обратить внимание на то, что среди первых пяти результатов контрольных процедур четыре вышли за половинные пределы предупреждения. Это одна из тревожных ситуаций, которая показывает возможность нарушения стабильности. Поэтому необходимо

провести оперативный контроль. В целом, процесс находится в стабильном состоянии.

Расчет значений показателя повторяемости на новый период по результатам, представленным в таблице 3.8, проводится по формуле:

$$\sigma'_{r,отн} = \Sigma r_k / (1,128 * L) = 1,519 / (1,128 * 21) = 0,064.$$

Полученная величина 0,064 меньше, чем использованная для назначения границ регулирования карты Шухарта $\sigma_{r,отн} = 0,065$. Поэтому на следующий контрольный период можно использовать полученное значение показателя повторяемости для назначения границ регулирования карты Шухарта. Лаборатория может принять решение и об оставлении прежних границ регулирования.

Рассмотренные выше примеры и примеры, приведенные далее в разделе 5, по построению контрольных карт Шухарта могут быть использованы в практической деятельности любой аналитической лаборатории для контроля стабильности результатов анализа. Это один из видов статистического контроля. Другие способы статистического контроля рассмотрены ниже.

3.2.5. Периодическая проверка подконтрольности процедуры анализа

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

Данная форма контроля стабильности привлекательна возможностью за сравнительно короткий срок получить экспериментально обоснованный ответ, стабилен процесс или нет. Поэтому ПППА часто используется при подготовке лаборатории к сезонным анализам. Контролируемая методика анализа должна обязательно характеризоваться не только случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости), но и систематической (показатель правильности) составляющей погрешности. Однако это же обстоятельство привлекает лаборатории к этой форме, так как четко дает ответ какая именно составляющая характеристики погрешности выходит из-под контроля. В некоторых лабораториях обязательные пять-шесть контрольных процедур ПППА растягивают на год, при этом лаборатория утверждает, что ведет контроль стабильности результатов анализа. Такой вариант контроля не дает никаких оснований говорить о стабильности процесса, т.к. весь год лаборатории не известны результаты контроля стабильности.

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

Информационные таблицы для ПППА содержат:

- общую характеристику серии:
 - название методики;
 - контролируемые показатели качества;
 - выбранный алгоритм;
 - диапазон/поддиапазон концентраций;
- данные по методике анализа:
 - объект анализа;
 - определяемый компонент;
 - аббревиатура документа на методику, уточнение по методу;
 - единицы измерений концентрации;
 - значения показателей качества результатов анализа:
 - внутрिलाбораторная прецизионность,
 - правильность;
- данные по серии:
 - период выполнения эксперимента (набора экспериментальных данных);
 - аттестованные значения ОК (используемый СО или АС), величина добавки;
 - таблицу с экспериментальными данными;
 - результаты расчетов, необходимые для обоснования выводов о стабильности процесса анализа;
 - вывод (удовл./сомнит.) по серии.

В зависимости от особенностей методики анализа и наличия средств контроля ПППА может быть организован с применением ОК и с использованием метода добавок или метода разбавления.

Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля

Алгоритм заключается в том, что в лаборатории получают случайным образом в течение контролируемого периода L результатов контрольных измерений ОК ($L \geq 5$). За результат контрольного измерения принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений (выполняющих в данной ситуации роль контрольных определений) в случае, если они предусмотрены методикой анализа и удовлетворяют требованиям контроля повторяемости.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений (X_{cp}), их СКО (S_x) и математическое ожидание (оценку) систематической погрешности лаборатории (θ'_n) (отклонение среднего арифметического значения от аттестованного значения ОК (C)) по формулам:

$$X_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L X_l}{L};$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_l - X_{cp})^2}{L - 1}};$$

$$\theta'_l = X_{cp} - C;$$

где X_l – l -й результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в ОК, $l = 1, \dots, L$.

Рассчитывают норматив контроля внутрिलाбораторной прецизионности $K_{\text{еп}}$ для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$K_{\text{БП}} = \mu(f) \sigma_{Rl},$$

где $f = L - 1$; $\mu(f)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (справочное значение, указанное в РМГ 76-2014 таблица 15); σ_{Rl} – значение СКО внутрिलाбораторной прецизионности, соответствующее аттестованному значению ОК.

Рассчитывают норматив контроля правильности для доверительной вероятности $P = 0,95$ по формуле

$$K_{\text{П}} = \sqrt{\frac{(t_{\text{табл}}(f) S_x)^2}{L} + \Delta_{c,l}^2},$$

где $t_{\text{табл}}(f)$ – квантиль t – распределения Стьюдента (из таблицы Г.2 РМГ 76-2014); $\pm \Delta_{c,l}$ – значение характеристики систематической погрешности лаборатории, соответствующее аттестованному значению ОК.

Стабильность процесса анализа признают удовлетворительной, если выполнены следующие условия:

$$S_x \leq K_{\text{БП}} \text{ и } |\theta'_l| \leq K_{\text{П}}.$$

В противном случае стабильность процесса анализа подвергают сомнению, выясняют и устраняют причины неудовлетворительного воспроизведения процедуры выполнения анализа.

Другие алгоритмы ПППА. Экспериментальное осуществление алгоритмов ПППА с ОК и с применением метода добавок с использованием одной рабочей пробы или с разбавлением рабочей пробы не отличается от аналогичных алгоритмов оперативного контроля и построения карт Шухарта. Для нестабильных рабочих проб предлагаются алгоритмы с применением метода добавок с использованием нескольких рабочих проб (в единицах определяемых концентраций и в относительных единицах), в которых исходная рабочая проба анализируется дважды в условиях внутрिलाбораторной прецизионности.

ПППА предназначена для проверки соответствия внутрिलाбораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории (п. 7.1 РМГ 76-2014), поэтому, если предполагается использовать данную форму стабильности результатов анализа, то при внедрении методики лаборатория не должна отбрасывать рассчитанную характеристику систематической погрешности результатов анализа, даже если она незначима на фоне случайной погрешности, так как эта величина будет использоваться в расчетах ПППА. В

крайнем случае (когда методика не характеризуется систематической погрешностью, в начальный период освоения, до получения надежных экспериментальных данных) систематическая погрешность может быть принята равной $1/3$ от случайной погрешности.

По результатам контрольных процедур, входящих в серии ПППА, можно рассчитать показатели точности, правильности и внутрिलाбораторной прецизионности на новый период контроля. Для этого серия должна содержать достаточное количество результатов контрольных процедур, которое рассчитывается на основе приложения И, К РМГ 76-2014.

Формы регистрации результатов контроля при периодической проверке подконтрольности процедуры выполнения анализа приведены в приложении М РМГ 76-2014.

3.2.6. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку

Контроль стабильности результатов анализа с использованием выборочного статистического контроля по альтернативному признаку (ВСК по АП) обеспечивает контроль точности и внутрिलाбораторной прецизионности. Экспериментальное осуществление алгоритмов ВСК по АП в рамках одной контрольной процедуры аналогично алгоритмам оперативного контроля и построения карт Шухарта. Число контрольных процедур в серии может быть разным, поскольку зависит от объема контролируемой совокупности результатов анализа рабочих проб (объема партии) и цели серии.

При разработке плана контроля стабильности результатов анализа с помощью ВСК по АП планируется сбор и обобщение результатов отдельных шифрованных контрольных определений, которые случайным образом распределяются среди рабочих проб. Анализ серии ВСК по АП проводят, рассматривая документированные результаты контрольных определений (число которых определяется по таблице 16 или 17 из РМГ 76-2014). С помощью этих таблиц определяют нормативы контроля ВСК по АП – приемочное (Ac) и браковочное (Re) числа для серии, с которыми сравнивается число дефектных результатов (d) контрольных процедур в серии (выборке).

Контроль стабильности считают удовлетворительным, если $d \leq Ac$, и неудовлетворительным, если $d \geq Re$. При удовлетворительном результате его распространяют на всю совокупность рабочих проб, выполненных за контрольный период. При неудовлетворительном результате серии ВСК по АП должно быть принято решение о проведении повторного ВСК по АП результатов анализа партии рабочих проб. При этом следует установить для последующей выборки более жесткий уровень контроля качества.

Если удовлетворительный результат получен подряд в десяти сериях (контролируемых периодах), то можно перейти от нормального контроля к ослабленному контролю.

ВСК по АП существенно проигрывает картам Шухарта в наглядности, отвечая только (да/нет) на вопрос о стабильности результатов анализа. Его

можно рекомендовать использовать для различных отчетов по деятельности лаборатории, показывая, что лаборатория достаточно стабильно получает удовлетворительные результаты контрольных процедур по определенной методике анализа за отчетный период. Особенностью ВСК является то, что он может проводиться "задним числом", за длительный период – за несколько прошедших месяцев или лет. Результаты контрольных определений могут быть взяты из журнала учета контрольных процедур, которые следует обязательно планировать под ВСК по АП.

3.3. Организация планирования внутрिलाбораторного контроля

Внедрение нормативных документов ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и РМГ 76-2014 в реальную практику работы испытательных лабораторий означает освоение принятых в международной практике правил планирования и проведения внутрिलाбораторных экспериментов по оценке показателей точности (правильности и прецизионности) методов и результатов анализов (измерений), способов оценки приемлемости результатов измерений, способов разрешения спорных ситуаций, внедрения процедур внутрिलाбораторного контроля качества (точности) применяемых методов измерений, что должно способствовать повышению качества измерений в лаборатории.

При планировании работ по организации внутрिलाбораторного контроля следует учесть следующие моменты:

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

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

Ситуация 1. Заводская лаборатория на металлургическом комбинате, которая каждую смену постоянно проводит анализ небольшого числа объектов, имеет достаточное количество ГСО стали, чугунов и других сплавов. 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, внутрिलाбораторной прецизионности и контроль точности.

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 экономически нецелесообразно. В такой лаборатории контроль погрешности удобнее вести в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа. Контроль повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности в форме построения карт Шухарта удобно проводить на рабочих пробах.

Ситуация 3. В лаборатории поступают партии однородных объектов, но поступают они периодически. Например, в геологическую лабораторию поступают партии вод или почв с какой-то местности, причем 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 приходят разные пробы в небольшом количестве и нерегулярно. В этом случае рекомендуют проводить контроль по единичным контрольным процедурам, используя алгоритмы оперативного контроля практически с каждым поступлением рабочих проб.

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

На первом этапе внедрения внутрिलाбораторного контроля показателей качества в испытательной лаборатории, контроль стабильности рекомендуется проводить для наиболее простых методик и наиболее часто определяемых компонентов. Параллельно для других показателей необходимо предусмотреть проверку подконтрольности.

Таблица 3.9. Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

Число анализируемых рабочих проб за месяц	Не более 10	От 11 до 20	От 21 до 50	От 51 до 100	От 101 до 200	От 201 до 500	Свыше 500
Число контролируемых процедур, не менее	2	3	4	7	10	12	15

Рекомендуется ответственному за качество составить график внутрिलाбораторного контроля на год или полугодие. Для этого с учетом области аккредитации лабораторий учитываются:

- анализируемые объекты;
- определяемые компоненты;

- документы на методики анализов;
- метод анализа.

Целесообразно подсчитать число рабочих проб за прошлый год. Далее необходимо сориентироваться и определить, сколько нужно сделать контрольных процедур за этот год, учитывая данные таблице 3.9 (таблица 5 РМГ 76-2014).

Исходя из этого, следует 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.

После этого целесообразно провести расчет количества за месяц контролируемых процедур, оценить затраты (финансовые и трудовые), оценить возможности лаборатории, и приступить к реализации плана.

3.4. Взаимосвязь процедур внутрिलाбораторного контроля и проверки стабильности градуировочных характеристик

Ранее авторами отмечалось, что для оценки качества результатов анализа с 1990-х годов рекомендуется использовать процедуры внутрिलाбораторного контроля, которые рассчитаны на контроль показателей качества результатов анализа, получаемых в конкретной лаборатории. Внутрिलाбораторный контроль включает в себя такие составляющие, как оперативный контроль процедуры выполнения анализа и контроль стабильности результатов анализа.

Следует также отметить, что в некоторых методиках количественного химического анализа используют градуировочные характеристики, применение которых насчитывает более чем двухсотлетнюю историю. Коэффициенты градуировочных характеристик периодически контролируются в рамках процедур проверки стабильности градуировочных характеристик.

Таким образом, появление процедур внутрिलाбораторного контроля как полноценной документированной системы контроля качества результатов анализа произошло сравнительно недавно и касается всей процедуры анализа и всех методик, выполняемых в лаборатории. Проверка стабильности градуировочных характеристик зародилась значительно раньше, но касается не всей процедуры анализа и не всех методик, выполняемых в лаборатории.

На первый взгляд кажется, что процедуры оперативного контроля с образцом для контроля и контроля градуировочной характеристики с использованием градуировочного раствора совершенно аналогичны по технике выполнения, что обе процедуры показывают готовность методики к работе, т.е. к анализу рабочих проб. Поэтому возникает вопрос, возможно ли, для экономии времени и материальных ресурсов в лаборатории, сократить количество проводимых проверок для оценки качества результатов анализа.

Работы по контролю градуировочных характеристик можно считать одним из этапов внутрिलाбораторного контроля. Контроль стабильности градуировочных характеристик необходимо осуществлять, когда при выполнении измерений применяют средства измерений, установленные характеристики которого могут изменяться в течение какого-то интервала времени. Однако следует учитывать, что контроль градуировочных характеристик гарантирует только проверку качества работы средства измерения, но не отвечает за правильность процедуры предварительной подготовки пробы к измерению и за весь ход анализа.

Для лабораторий, которые выполняют анализы на заказ или анализируют готовую продукцию, важен каждый результат анализа. Для таких лабораторий важен юридический и статусный аспект гарантии качества результатов анализа, такие лаборатории будут выполнять все требования методик анализа.

Подумать о совмещении контроля качества результатов анализа по внутрिलाбораторному контролю с контролем градуировочной характеристики могут лаборатории, выполняющие рутинные анализы в стабильных условиях, когда заказчика результатов анализа интересует не отдельные результаты анализа, а совокупность результатов за длительный период, исключая аварийные ситуации. К таким лабораториям можно отнести гидрометеорологические лаборатории, экологические лаборатории по контролю водных объектов, почвы, лаборатории водоканалов по контролю качества питьевой воды и другие. Полезные рекомендации по совмещению этих видов контроля приведены в МР 18.1.04-2005 "Методические рекомендации. Система контроля качества результатов анализа проб объектов окружающей среды".

Из этого документа следует, что, так как внутрिलाбораторный контроль стабильности результатов анализа это более общий контроль, охватывающий всю методику в целом, то контроль стабильности градуировочной характеристики можно не проводить в тот период времени, когда ведется контроль стабильности результатов анализа.

Однако для методик по анализу газовых сред, вследствие невозможности приготовления адекватного средства контроля и разделения отобранной пробы, контроль стабильности градуировочной характеристики может являться основным видом контроля. При этом результаты контроля стабильности градуировочной характеристики следует оформлять в виде контрольных карт.

Глава 4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИС "ХИМИК-АНАЛИТИК" ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

4.1. Общие сведения ЛИС "Химик-аналитик"

Организация внутрилабораторного контроля (ВЛК) показателей качества результатов анализа по РМГ 76-2014, ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и другим нормативным документам увеличивает объем работ в лаборатории. Поэтому приобретение компьютерных программ, ориентированных на помощь при организации и проведении процедур контроля, является логичным шагом по развитию внутрилабораторного контроля в испытательной лаборатории.

На российском рынке лабораторных информационных систем (ЛИС) [43] по ВЛК есть как специализированные системы [41, 44, 45], так и универсальные, которые содержат блок ВЛК [46–49]. Лабораторная информационная система "Химик-аналитик" может быть представлена в двух вариантах: как специализированная "ЛИС "Химик-аналитик" для внутрилабораторного контроля" и как универсальная – "Лабораторная информационно-управляющая система (ЛИУС) «Химик-аналитик»". Поскольку содержание и функции ВЛК в той и другой системе одинаковы, то приобретение ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК" лабораторией является первым шагом на пути автоматизации всей деятельности лаборатории, которая обеспечивается ЛИУС "Химик-аналитик".

Анализ внедрений лабораторной информационной системы "Химик-аналитик для ВЛК" показывает, что опытный аналитик (метролог, ответственный в лаборатории за ведение внутрилабораторного контроля качества испытаний) на самостоятельное изучение ЛИС должен запланировать несколько рабочих дней (к ЛИС прилагается пошаговая инструкция, руководство администратора, контекстная справка). При этом он должен обладать следующими навыками:

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

Привлечение программистов рекомендуется только на уровне установки программы.

При знакомстве с приобретенной ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК" необходимо обратить внимание на то, что, возможно, в ней не будет заранее внесенных данных об объектах анализа и методиках, с которыми работает лаборатория. Перед метрологом, организующим контроль качества результатов испытаний, стоит задача самостоятельного ввода исходных данных в справочники, освоения лабораторных журналов, журнала "Контрольные процедуры 2.1" и создания документов ЛИС.

4.1.1. Общая характеристика ЛИС/ЛИУС "Химик-аналитик"

Программный комплекс – лабораторно-информационная система "Химик-аналитик" – разработана в "НИИ высоких напряжений" Томского политехнического университета, зарегистрирована в Реестре программ для ЭВМ 7 октября 2004 г. № 2004612298 Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. С 2010 года разработку ЛИС "Химик-аналитик" ведут "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" <http://portal.tpu.ru/departments/laboratory/ifvt_lab7> и ООО "Химсофт" г. Томск <<http://www.chemsoft.ru/>>. ЛИС "Химик-аналитик" включена в "Реестр отечественного ПО" по приказу Минкомсвязи России от 08.11.2016 №649, реестровый № 2158.

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

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

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

- ввод и хранение исходной информации о предприятии и его подразделениях, технологических установках, лабораториях, контролируемых объектах, партиях продукции, нормативах качества, используемых методиках анализа, контрольных точках и т.д.;
- управление работами и ресурсами, планирование работ в аналитической лаборатории;
- ведение электронных лабораторных журналов с метрологической обработкой и контролем качества результатов измерений;
- внутренний контроль качества результатов анализа по ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 76-2014, ГОСТ Р 8.984-2019;
- обеспечение прослеживаемости пробы и метрологической прослеживаемости результатов анализа;
- автоматизированный документооборот аналитической лаборатории;

- статистическая обработка результатов измерений и представление их в виде выходных документов лаборатории: отчетов, протоколов анализа, графиков и диаграмм;
- организация и функционирование системы менеджмента качества лаборатории по ГОСТ ISO/IEC 17025-2019;
- все функции, относящиеся к "ЛИС «Химик-аналитик» для ВЛК".

Работа ЛИС соответствует требованиям следующих документов по стандартизации:

- ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений" (в части проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, положений внутреннего контроля качества результатов измерений);
- РМГ 76-2014 "Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа";
- Р 50.2.060-2008 "Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям";
- ГОСТ Р 53798-2010 "Стандартное руководство по лабораторным информационным менеджмент-системам (ЛИМС)";
- РМГ 59-2019 "Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения способом внутрилабораторного контроля точности измерений";
- ПНД Ф 12.10.1-2000 "Методические рекомендации по проверке качества химических реактивов, используемых при выполнении количественного химического анализа";
- РМГ 58-2003 "Оценка качества работы испытательной лаборатории пищевых продуктов и продовольственного сырья. Методика внешнего контроля точности результатов испытаний";
- ГОСТ 8.532-2002 "Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ";
- ГОСТ Р ИСО 11095-2007 "Линейная калибровка с использованием образцов сравнения на основе ISO 11095:1996";
- РМГ 54-2003 "Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с применением стандартных образцов";
- МУ 6/113-30-19-83 "Нормируемые показатели точности измерений в методиках выполнения измерений, регламентированных в документации на химическую продукцию" (в части градуировочных характеристик);
- РМГ 60-2003 "Смеси аттестованные. Общие требования к разработке";
- Р 50.2.075-2010 "ГСИ. Рекомендации по метрологии. Нефть и нефтепродукты. Лабораторные методы измерения плотности, относительной плотности и плотности в градусах";

- Р 50.2.076-2010 "Рекомендации по метрологии. Плотность нефти и нефтепродуктов. Методы расчета. Программа и таблицы приведения".

Описание основных функций и содержание ЛИС "Химик-аналитик" для внутрिलाбораторного контроля изложено в ряде публикаций [40, 46, 50–52], и в целом ЛИУС "Химик-аналитик" продолжает развиваться [59–64], см. также сайт <<http://www.chemsoft.ru>>.

В качестве систем управления базами данных (СУБД) ЛИС "Химик-аналитик" могут использоваться MS Access, Oracle, MS SQL Server, PostgreSQL или другие.

4.1.2. ЛИС "Химик-аналитик" для ВЛК

"ЛИС "Химик-аналитик" для внутрिलाбораторного контроля" (ЛИС для ВЛК) является узкоспециализированной "коробочной" версией ЛИС "Химик-аналитик" и предназначена для организации проведения оперативного контроля, контроля стабильности результатов анализа в лаборатории и оценки показателей качества результатов анализа.

ЛИС для ВЛК позволяет выполнять следующие задачи:

- ввод и хранение исходной информации о предприятии, его подразделениях, лабораториях, технологических установках, контрольных точках, контролируемых объектах анализа, используемых методиках анализа, алгоритмах контроля;
- ведение (для целей внутрिलाбораторного контроля) электронных лабораторных журналов с проверкой приемлемости результатов определений контролируемых параметров рабочих проб по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 или с контролем повторяемости результатов контрольных определений по РМГ 76-2014;
- организация оперативного контроля процедур анализа по РМГ 76-2014, ГОСТ Р 8.984-2019);
- организация контроля стабильности результатов анализа по ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 76-2014 и ГОСТ Р 8.984-2019;
- установление показателей качества результатов анализа при реализации методик выполнения измерений в лаборатории по РМГ 76-2014;
- подтверждение соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик измерений в лаборатории по Р 50.2.060-2008;
- автоматизированный документооборот аналитической лаборатории для внутрिलाбораторного контроля.

Дополнительно стандартная версия "ЛИС "Химик-аналитик" для ВЛК" помогает автоматизировать работу в лаборатории по направлениям:

- расчет градуировочных характеристик по ГОСТ Р ИСО 11095-2007, РМГ 54-2003 и МУ 6/113-30-19-83, а также контроль стабильности градуировочных зависимостей [53];
- ведение вспомогательных журналов учета;
- прихода и расхода реактивов, стандартных образцов, стандарт-титров [54];

- приготовления растворов, в том числе расчет метрологических характеристик аттестованных смесей по РМГ 60-2003 [55];
- учет наличия и состояния оборудования [56];
- учет наличия и состояния химической посуды и др.;
- ведение журналов системы менеджмента качества по ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 [57];
- проверка качества реактивов с просроченным сроком хранения по РМГ 59-2019 и ПНД Ф 12.10.1-2000;
- расчет показателей точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа по РМГ 61-2010.
- межлабораторные сравнительные исследования по РМГ 58-2003;
- межлабораторная метрологическая аттестация стандартных образцов по ГОСТ 8.532-2002.

Специализированная "коробочная" ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК" не предназначена для:

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

4.1.3. Термины в ЛИС "Химик-аналитик"

ЛИС состоит из двух частей: базы данных (БД) и собственно самой программы.

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

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

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

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

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

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

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

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

Вкладка – элемент графического интерфейса пользователя, который позволяет в одной форме ввода обеспечивать переключение между несколькими предопределенными наборами элементов интерфейса, когда их доступно несколько, а на выделенном для них пространстве окна можно показывать только один из них. Вкладка представляет собой "выступ" с надписью, расположенный на границе выделенной под сменное содержимое области экрана. Клик мышью по вкладке делает ее активной, и на управляемой вкладками области экрана отображается соответствующее ей содержимое. Вкладки располагаются друг за другом горизонтально, реже вертикально. Вкладка – часть формы, специализированная на отдельную задачу, которую пользователь открывает для выполнения этой задачи.

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

Формы ввода имеют различные названия в ЛИС.

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

Лабораторные журналы (ЛЖ) – форма ввода для внесения и хранения информации о пробе и результатах анализа в БД (см. п. 2.5.4). Лабораторный журнал создается на основе индивидуально настроенной формы лабораторного журнала путем привязки этой формы к определенной лаборатории. Они обычно специализированы на один объект анализа или определенный тип объектов анализа. Лабораторные журналы создаются в определенных лабораториях для регистрации проб, результатов анализа и результатов контрольных определений. Журналы для ввода результатов контрольных определений не специализированы на определенные объекты анализа.

Журналы учета – формы ввода для внесения и хранения вспомогательной лабораторной информации, такие как "Контрольные процедуры 2.1", "Журнал построения градуировочных характеристик" и др. Как правило, они довольно жестко настроены. У каждой лаборатории свои журналы учета.

Форма документа – настраиваемая электронная страница (или несколько страниц), содержащая данные, вводимые прямо или через совокупность запросов, использующих сведения из справочников и лабораторных журналов. "Форма документа" используется как заготовка или шаблон при создании

конкретных документов. В "ЛИС для ВЛК" настройка документов не предусматривается.

Документ – электронный аналог бумажного документа, подготовленный для печати на основе "формы документа" и введенных параметров. Созданный документ не может быть исправлен или откорректирован. Вид и содержание распечатанного бумажного документа идентичны электронному. При создании документа ему автоматически присваиваются следующие атрибуты: ФИО пользователя, дата и время создания.

Объект анализа – запись в справочнике "Объектов анализа", характеризующаяся наименованием объекта анализа (вещество, материал, сырье, готовая продукция, воздух, вода и т.п.) и сведениями об этом объекте: "нормативы", "показатели" качества и др. Химический состав и свойства объекта анализа характеризуются показателями (компонентами).

Норматив (уровень качества) **объекта анализа** – это сорт, марка продукта, у которых величины норм показателей (предельные содержания компонентов в объекте анализа) могут отличаться. Нормативы могут различаться списками показателей.

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

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

Метрология методики – название вкладки в справочнике "Методики анализа", содержащей информацию о показателях качества методики анализа, согласно нормативному документу на методику.

Метрология лаборатории – название вкладки в справочнике "Методики анализа", содержащей информацию о показателях качества результатов анализа (измерений, испытаний), полученных при реализации методики в конкретной лаборатории.

Понятие "**Лаборатория**" в соответствующем справочнике ЛИС обязательно совпадает с административной структурой аналитической лаборатории на конкретном предприятии. В ЛИС "Химик-аналитик" лаборатория – это подразделение предприятия или группа:

- а) характеризующаяся своей спецификой деятельности (тематической или методической направленности);

- б) ведущая свои собственные журналы и документы;
- в) осуществляющая свой внутрिलाбораторный контроль;
- г) имеющая определенный коллектив.

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

Административная структура предприятия описывается одноуровневой классификацией в справочнике "**Цеха**". Под цехом понимается любое подразделение предприятия (служба), выделенное в ЛИС при настройке в качестве самостоятельной единицы.

Данные о технологических установках описываются в справочнике "**Технологических установок**" предприятия. Установки относятся к цехам, а к установкам в свою очередь привязываются контрольные точки. Контрольные точки могут быть привязаны как к установке в целом (на входе, на выходе), так и к отдельным аппаратам установки.

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

4.1.4. Структура ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК"

Структуру ЛИС для ВЛК можно представить в виде следующих основных блоков [40, 46, 49].

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

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

Блок "Внутрिलाбораторные журналы" включает журнал учета "Контрольные процедуры 2.1", в котором реализованы процедуры оперативного контроля процедуры выполнения анализа, контроля стабильности результатов измерений, оценка показателей качества результатов анализа. Кроме того, можно использовать журнал по построению градуировочных зависимостей и контролю их стабильности, журнал приготовления растворов, который работает в тесной взаимосвязи с журналом учета реактивов. Журнал регистрации

оборудования имеет широкие возможности по отражению разнообразных операций обслуживания и учета, проводимых с аналитическими приборами.

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

Деление на блоки условное, программный продукт поставляется как единое целое. В п. 4.1.6. представлена структура основных справочников и журналов, участвующих во внутрилабораторном контроле.

4.1.5. Защита информации

Защита информации в ЛИС "Химик-аналитик" складывается из ряда элементов [58].

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

Примечание 1

Администратор ЛИС определяет права доступа всех пользователей с помощью "Утилиты прав доступа 2.0" и "Картотеки сотрудников" ЛИС "Химик-аналитик". Администратором ЛИС может быть программист предприятия или тот же самый аналитик, ответственный за ВЛК в лаборатории.

Примечание 2

Первоначально в ЛИС "Химик-аналитик" для ВЛК заложено, что лаборатория № 1 имеет пользователя "1", который входит в программу без пароля.

Предполагается, что пользователь "1" является ответственным за ВЛК в лаборатории. Он имеет все права доступа к формам ввода для организации ВЛК в своей лаборатории. В принципе других пользователей и не должно быть, т.к. все данные вводятся ответственным за ВЛК и им же при необходимости распечатываются отчетные документы по ВЛК. Но возможны и другие варианты доступа к ЛИС, например, доступ на ввод данных и просмотр документов с другого компьютера, объединенного с первым с помощью сети. Другой пользователь может иметь другие права доступа. Для обеспечения этих прав используется "Утилита прав доступа 2.0" ее работа описана в "Пошаговой инструкции" и "Руководстве администратора". Права пользователей должны представляться в соответствии с должностными обязанностями сотрудников, система прав должна быть отражена в руководстве по качеству лаборатории.

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

Данные в документах, созданных в ЛИС "Химик-аналитик", нельзя изменить, в отличие от документов, созданных с помощью редакторов "Microsoft Word" или "Microsoft Excel". Последние документы только внешне выглядят подобно документам ЛИС, на самом деле в отношении сохранности данных они принципиально различны. Чтобы изменить данные в документе ЛИС необходимо эти данные предварительно изменить в справочнике, в лабораторном журнале, а затем пересоздать новый документ.

Наличие процедуры "копирование базы данных" и хранение базы данных ЛИС на других средствах хранения информации позволяет ежедневно сохранять данные (например, на флешке, другом компьютере), введенные за день. С помощью ежедневно обновляемой копии базы данных и хранимой копии программы (на исходном компакт-диске) возможно восстановление программы со всеми данными за вчерашний день.

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

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

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

Все вышесказанное о защите данных относится к использованию в качестве СУБД MS Access. Ее особенностью является то, что если в какой-то момент ЛИС исчезла из компьютера, то кто, когда и почему удалил ЛИС установить сложно, но восстановить ее можно имея копию базы данных (на средствах хранения информации) и программу (на компакт-диске). При более серьезных требованиях к ЛИС и к защите данных необходимо использовать такие СУБД как MS SQL, Oracle и т.п., привлекая для их обслуживания службу информационных технологий предприятия.

4.1.6. Структура справочников и журналов, участвующих в ВЛК

Взаимосвязь справочников и журналов, участвующих в ВЛК, в ЛИС представлена специальной формой "Главный пульт" (рис. 4.1.), которая представляет собой схему взаимосвязей ядра ЛИС: основных справочников, лабораторных журналов и документов. Она дает возможность открыть сами соответствующие формы и справки к ним двух типов: подробное описание форм ЛИС и краткие ответы на вопросы по работе с ЛИС для ВЛК.

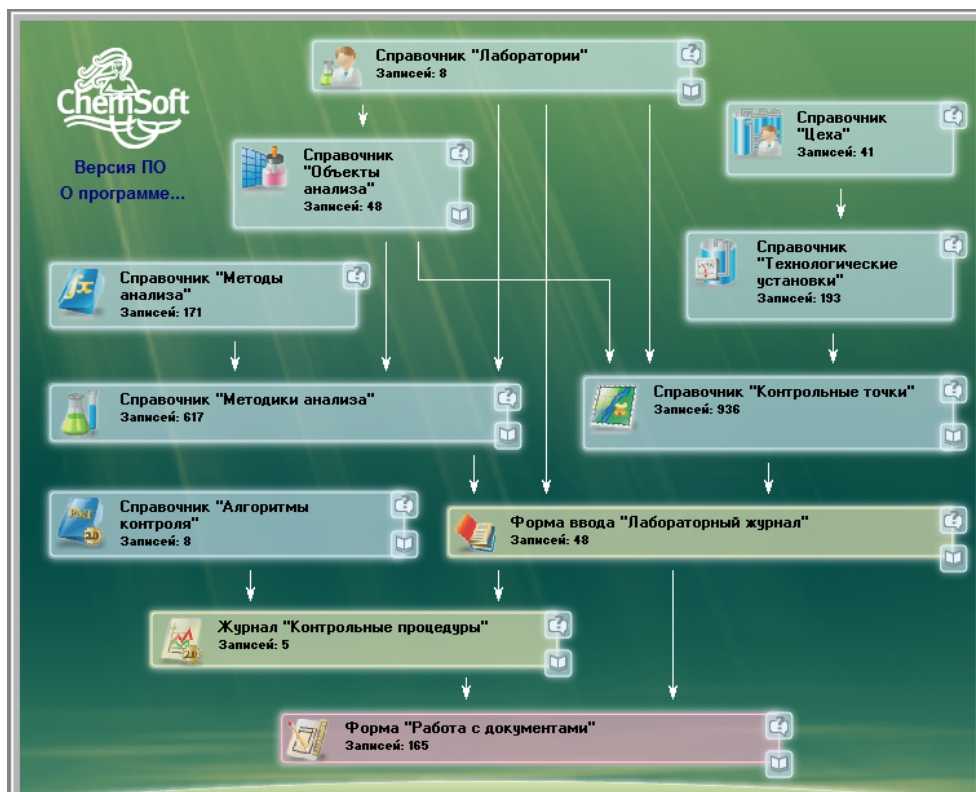


Рис. 4.1. Схема взаимосвязей справочников, журналов и документов ЛИС, участвующих в организации внутрилабораторного контроля

При проведении внутрилабораторного контроля с помощью ЛИС "Химик-аналитик" результаты анализа контрольных измерений рабочих проб заносятся в электронные лабораторные журналы. На рисунке 4.2 представлена упрощенная схема структуры электронного лабораторного журнала. Из схемы видно, что журнал предполагает наличие в ЛИС записей в справочнике "Контрольных точек" и справочнике "Методик анализа", относящихся к этому журналу. Контрольная точка несет в себе "список показателей" – список компонентов, которые должны быть определены в пробе, отобранной в дан-

ном месте для данной цели. Каждый компонент списка должен быть обеспечен методикой анализа.

Контрольная точка содержит в себе две группы сведений (рис. 4.3). Одна касается привязки контрольной точки к административно-технологической структуре предприятия, другая касается объекта анализа и списка показателей (компонентов), по которым должна анализироваться проба, отобранная в этом месте. Все эти сведения нужны, когда проба является рабочей. При анализе контрольных проб, даже если они являются рабочими пробами, привязка пробы к административно-технологической структуре не актуальна. Поэтому в ЛИС эта структура заполняется записями с условным, виртуальным цехом "КИ" и технологической установкой "КИ" (контрольные измерения), которые хранятся в соответствующих справочниках. Сведения по объекту анализа и списку показателей для контрольной точки берутся из справочника "Объекты анализа".

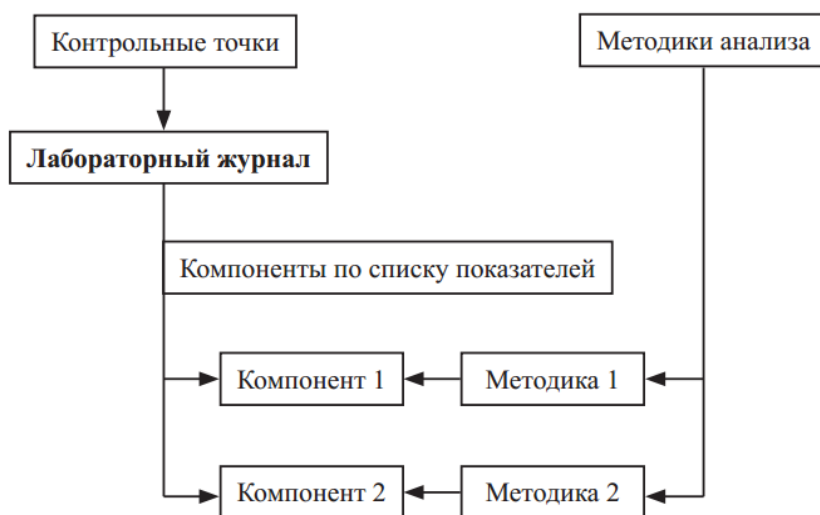


Рис. 4.2. Структура лабораторного журнала

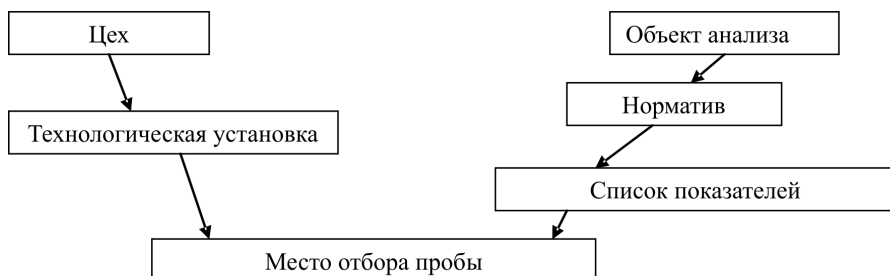


Рис. 4.3. Структура справочника "Контрольные точки"

Содержание каждого компонента объекта анализа определяется в соответствии с методикой анализа. Сведения о методиках вносятся в справочник "Методики анализа", а именно: анализируемый объект анализа; компонент; расчетная формула результата единичного определения (из справочника "Методы анализа"); показатели качества методики анализа и результатов измерений при реализации методики в лаборатории.

Внутренняя структура справочника методик анализа (рис. 4.4) содержит сведения о показателях качества методики анализа (вкладка "Метрология методик") и о показателях качества результатов анализа в лаборатории (вкладка "Метрология лаборатории") с разбивкой диапазона применимости методики анализа на поддиапазоны измерений. Поля метрологических характеристик методик и результатов анализа содержат стандартные неопределенности (средние квадратические отклонения) и границы (пределы), а так же их относительные величины для повторяемости, воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности), правильности, точности (неопределенности, погрешности) и др.

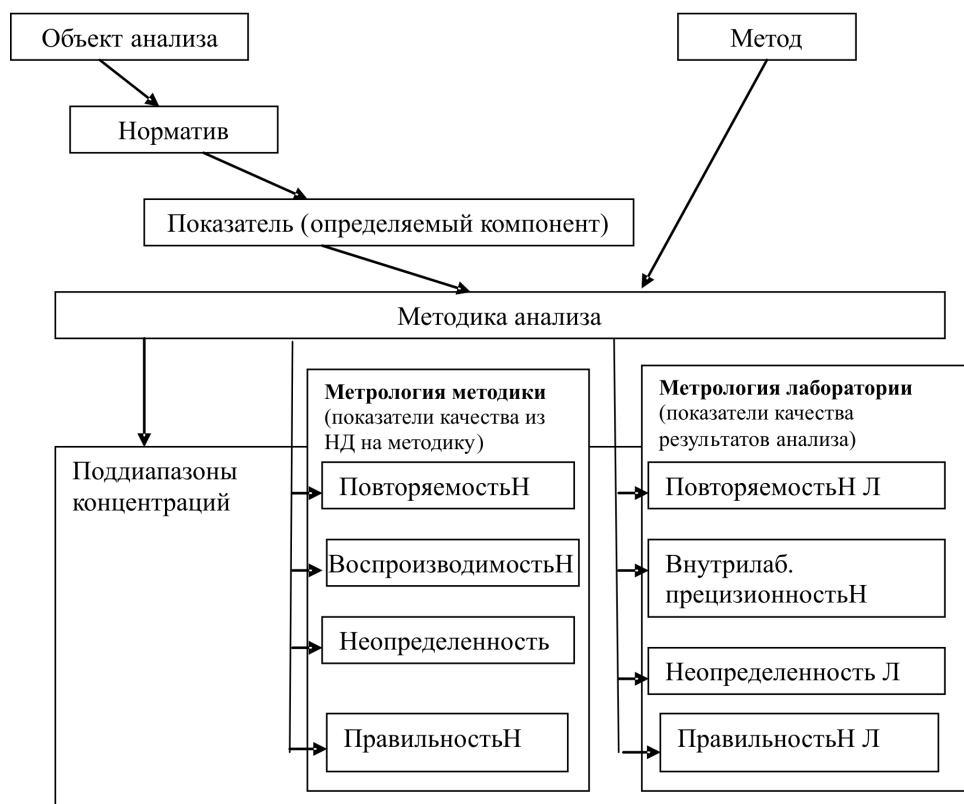


Рис. 4.4. Структура справочника "Методики анализа" (форма точности – неопределенность)

В связи с выходом РМГ 76-2014 (появились термины "неопределенность" и "точность") и необходимостью сохранить на переходный период необходимый набор показателей качества от РМГ 76-2004 (погрешность) в ЛИС были разработаны условия функционирования для всех этих вариантов [52].

Опираясь на ПМГ 96-2009 можно считать, что характеристика погрешности и расширенная неопределенность функционально аналогичны, являются величинами, совпадающими по модулю, но противоположными по знаку. Поэтому в ЛИС "Химик-аналитик" эти термины считаются взаимозаменяемыми.

В справочник методик анализа можно ввести показатели качества методик анализа (результатов анализа лаборатории) на основе:

- 1) точности (характеристики погрешности) по РМГ 76-2014;
- 2) расширенной неопределенности по РМГ 76-2014.

По умолчанию устанавливается "Точность". В таблице 4.1 приведены названия и обозначения показателей качества, используемые в справочнике методик ЛИС.

Таблица 4.1. Наименования и обозначения показателей качества методики анализа (М) и показателей качества результатов анализа в лабораториях (Л) (в абсолютных единицах), принятые в ЛИС "Химик-аналитик" при переходе от РМГ 76-2004 к РМГ 76-2014, и их взаимозаменяемость

Показатели качества в виде характеристик погрешности по РМГ 76-2004 и ее составляющих	М	Погрешность, Δ	Воспроизводимость, R	Повторяемость, rn	Правильность, Δc
	Л	Погрешность Л, Δ^*	Внутрилаб. прецизионность, R^*	Повторяемость Л, rn^*	Правильность Л, Δ^*c
Показатели качества в виде характеристик погрешности по РМГ 76-2014 и ее составляющих	М	Точность, Δ	ВоспроизводительностьТ, R	ПовторяемостьТ, rn	ПравильностьТ, Δc
	Л	Точность Л, Δ^*	Внутрилаб. прецизионностьТ, R^*	ПовторяемостьТ Л, rn^*	ПравильностьТ Л, Δ^*c
Показатели качества в виде расширенной неопределенности по РМГ 76-2014 и ее составляющих	М	Неопределенность, U	ВоспроизводительностьН, R	ПовторяемостьН, rn	ПравильностьН, Uc
	Л	Неопределенность Л, U^*	Внутрилаб. прецизионностьН, R^*	ПовторяемостьН Л, rn^*	ПравильностьН Л, Uc^*

Алгоритмы внутрिलाбораторного контроля создаются и хранятся в справочнике "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1", в котором алгоритмы классифицируются по типам, группам, видам. На рисунке 4.5 отображена структурная схема справочника. Форма ввода "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1" содержит ряд вкладок "Свойства", "Формулы", "Обработка", "Оценка показателей", каждая запись содержит от двух до четырех вкладок в зависимости от устанавливаемого типа алгоритма. Каждый алгоритм может работать с любой из

форм точности: неопределенностью, точностью по РМГ 76-2014 и погрешностью по РМГ 76-2004, переключение автоматическое.

На вкладке "Свойства" устанавливают значения полей, определяющих основные характеристики алгоритма. Поле "Версия" алгоритма определяет алгоритмы соответствующие РМГ 76-2014 ("ВЛК 2.1.") от предыдущей версии этого нормативного документа ("ВЛК 2.0").

Поле "Тип" алгоритма определяет форму внутрилабораторного контроля или другие возможности использования журнала "Контрольные процедуры 2.1" в ЛИС, например: "Карта Шухарта", "ВСК по АП", "Оперативный контроль" и др.

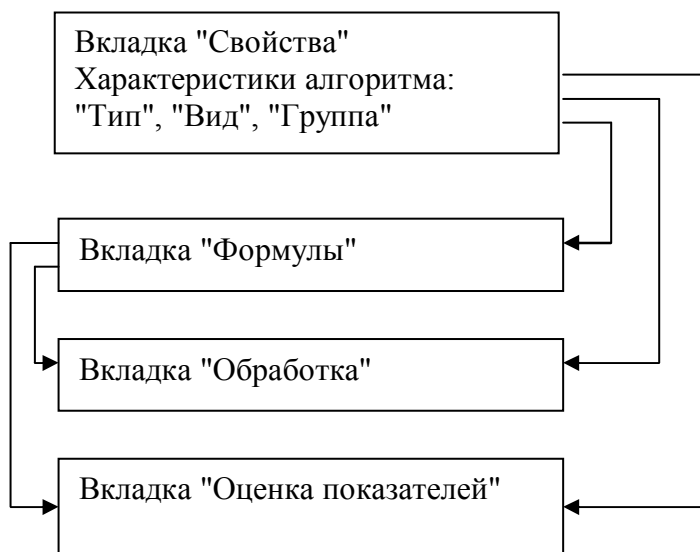


Рис. 4.5. Структура справочника "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1"

Поле "Группа" объединяет алгоритмы разных типов и видов в группы с одинаковыми структурами формул расчета результата отдельной контрольной процедуры, например: "М. с использованием ОК", "М. добавок", "Внутр. прецизионность", "Повторяемость" и др.

Поле "Вид" алгоритма используется для обозначения единиц измерения, в которых проводится обработка данных: "абс.", "прив.", "отн.". Значение этого поля используется для согласования вида алгоритма и группы методики анализа (с точки зрения постоянства показателей качества в поддиапазонах измерения).

Поле "Контроль" предназначено для первичной классификации алгоритмов ("ВЛК" для лаборатории или статистического контроля качества продукции для сотрудников цеха) или их резервирования. Значения этого поля используются для организации прав доступа пользователей к алгоритмам.

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

На вкладке "Обработка" определяются параметры графиков, особенности их построения.

Вкладка "Оценка показателей" предназначена для обеспечения источниками данных процедур оценки показателей качества результатов анализа на новый период контроля. Предварительно устанавливается проверка минимального числа контрольных процедур в серии необходимых для оценки показателей качества на новый период контроля. Расчет показателей может быть представлен как в виде симметричных, так и несимметричных характеристик погрешности и правильности.

Формирование отдельных контрольных процедур и их серий происходит в журнале "Контрольные процедуры 2.1", здесь же строятся контрольные карты, выполняется анализ графиков для поиска тревожных признаков, выполняются расчеты по результатам серий и формулируются выводы.

Каждая запись в журнале "Контрольные процедуры 2.1" определяет отдельную серию результатов анализа контрольных процедур. На рисунке 4.6 представлена структурная схема журнала "Контрольные процедуры 2.1" совместно с взаимодействующими с ним справочниками и лабораторными журналами. При создании новой серии контрольных процедур ей дают название и устанавливают календарный период контроля, объект анализа, показатель (компонент), методику анализа, определяют контролируемый диапазон измерений и алгоритм контроля.

В соответствии с этими характеристиками серии формируются отдельные контрольные процедуры. Алгоритм (его "группа") определяет число переменных, для каждой переменной создается ленточная форма ввода. Переменная может быть результатом контрольного анализа, взятого из лабораторного журнала (X_{np} , X_{np2} , X_o и др.), или величиной, вводимой с клавиатуры (C , C_o , и др.), обычно константой для конкретной серии. В поле "запись" выпадающий список содержит строки с результатами анализа, отфильтрованными по характеристикам серии. Результаты анализа вставляются в контрольные процедуры на основании шифра пробы, даты, времени отбора пробы, ФИО исполнителя и др. После ввода всех переменных контрольной процедуры для алгоритмов оперативного контроля рассчитывается результат процедуры, норматив контроля и проводится их сравнение и делается соответствующий вывод (удовл./неуд.).

Результаты серии контрольных процедур можно получить после ввода информации по нескольким процедурам, при этом рассчитываются: результаты отдельных контрольных процедур, значения линий (средней, предупреждения, действия), контрольные границы, параметры серии при ПППА, число дефектных результатов и делается вывод по серии. Параллельно проводятся различные проверки: сравнение величин добавок с минимальными, рассчитывается критерий Стьюдента, выбираются пути дальнейшего расчета и др.

Для контрольных карт строятся графики (один или несколько) и дается их анализ – сообщение о тревожных и контрольных признаках.

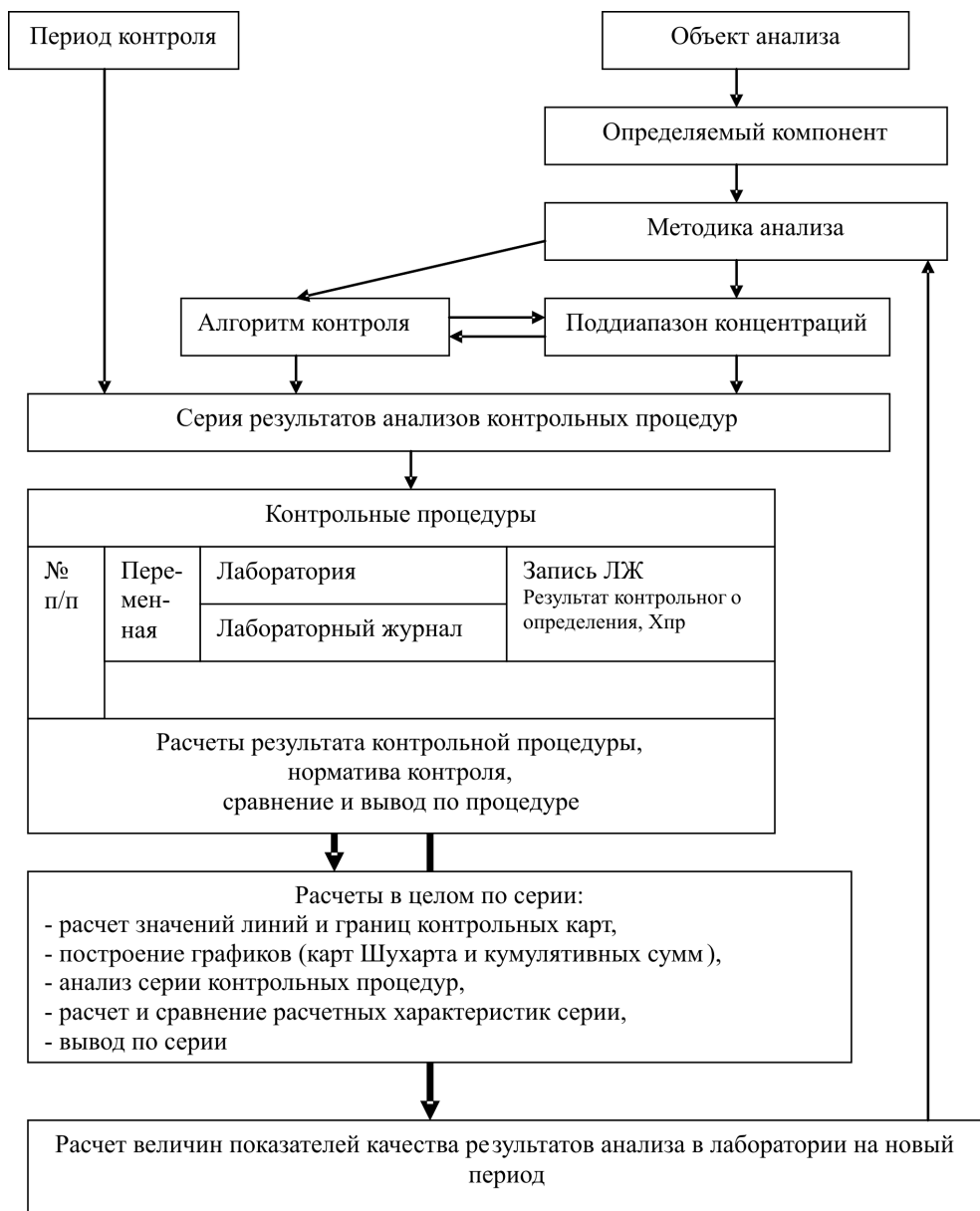


Рис. 4.6. Структура журнала "Контрольные процедуры 2.1" с участвующими в его работе справочниками и журналами

Далее результаты серии могут использоваться для расчета (оценки) экспериментально обоснованных величин показателей качества результатов

анализа при реализации методики анализа в лаборатории на следующий период, которые можно установить в качестве новых нормативов контроля. Перечень оцененных показателей качества зависит от алгоритма, использованного в серии.

Данные из лабораторных журналов о результатах контрольных измерений, результаты контрольных процедур и обработки серии, контрольные карты могут быть представлены в виде электронных документов: протоколов, таблиц, графиков.

4.2. Планирование отдельной серии контрольных процедур

4.2.1. Исходная информация для планирования

Освоение ЛИС "Химик-аналитик" рекомендуется начинать с самых простых примеров, в правильности которых вы полностью уверены, т.к. не раз выполняли их до этого ("вручную" на бумаге или в MS Excel). Внутрिलाбораторный контроль в выбранном примере должен соответствовать требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-2002 или РМГ 76-2014. Ниже рассматривается оперативный контроль и контроль стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт. При освоении ЛИС необходимо иметь перед глазами лист бумаги с исходными данными, на котором есть результаты одной контрольной процедуры или серии контрольных процедур, полученные с использованием определенной методики анализа. Исходные данные должны быть представлены в соответствии с рекомендациями раздела 3.2.3. в виде информационной таблицы для карты Шухарта (ПППА или ВСК по АП). На листе должны быть приведены следующие сведения:

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

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

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

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

Для разработки плана последовательности ввода данных в формы ЛИС при организации выполнения внутрилабораторного контроля результатов анализа, выполняемых по определенной методике анализа, используются исходные данные для планирования, которые приведены в п. 4.2.1.

- а) Из нормативного документа на методику в справочник "Объекты анализа" переносится наименование объекта анализа и наименование показателя качества объекта анализа (компонента, содержание которого определяется по используемой методике анализа). Наименование показателя должно соответствовать его наименованию в отчетном документе по внутрилабораторному контролю.

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

- б) В справочнике "Методики анализа" создается запись о сведениях по методике. Для этого необходимо ввести краткое наименование методики, выбрать "Объект", "Показатель", "Метод анализа", установить необходимые поддиапазоны определяемых концентраций компонента, а также ввести данные по показателям качества методики ("Метрология методики") и показателям качества результатов анализа ("Метрология лаборатории"), указать число параллельных определений.
- в) В справочнике "Контрольные точки" создается запись с цехом – "КИ" и установкой – "КИ", выбранным "Объектом", "Нормативом" и "Списком показателей".
- г) Необходимо определиться с алгоритмом контроля, который приведен в исходных данных. При этом следует уточнить, в каких единицах измерений (измеряемых содержаний, приведенных или относительных величинах), в каком диапазоне (или без ограничений) будет вестись обработка результатов, и найти нужный алгоритм в справочнике "Алгоритмов контроля ВЛК 2.1".
- д) В журнале учета "Контрольные процедуры 2.1" создается новая запись для ввода данных о серии контрольных процедур. В дальнейшем она будет содержать результаты определений из лабораторных журналов, их обработку по отдельным контрольным процедурам, а также обработку всей серии контрольных процедур. Поле "Серия" заполняется с клавиатуры, отражая сведения из нижерасположенных полей, которые заполняются по исходным данным с листа бумаги и из ранее заполненных справоч-

ников: "Объект анализа", "Показатель", "Методика", "Алгоритм:" "Тип", "Группа", "Диапазон от _ до _".

е) Для ввода результатов контрольных измерений следует выбрать одну из форм лабораторных журналов. Особенности работы каждого журнала заключаются в условиях проверки размаха между результатами параллельных определений:

- "Рабочий лабораторный журнал" – проверка приемлемости по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002;
- "Контрольные измерения" – контроль повторяемости по РМГ 76-2014;
- "Контроль повторяемости" – отсутствие проверки размаха между результатами параллельных определений. С точки зрения практичности использования ЛИС любые результаты контрольных определений для любого алгоритма можно вносить в журнал "Контрольные измерения", так как контроль повторяемости осуществляется сразу после ввода параллельных.

Результаты определений проб, являющихся образцами для контроля, проб с добавкой, разбавленных проб, разбавленных с добавкой рекомендуется вводить в журнал "Контрольные измерения". Но если у сотрудника, ответственного за качество в лаборатории, стоит задача проверить работу лаборанта по размаху параллельных, то он должен отключать проверку, если эта проверка разовая. Если проверка постоянная, то предложить ввод результатов анализа в журнал "Контроль повторяемости". Результаты анализов рабочих проб можно вносить в журнал "Рабочий лабораторный журнал", он допускает исправление введенных результатов анализа. В последнем случае это будет имитацией реального ввода данных при использовании универсального ЛИС "Химик-аналитик". Журнал "Контроль повторяемости" используется для контроля повторяемости результатов параллельных определений, но этот контроль можно проводить в любом другом журнале, т.к. существует возможность отключения данной проверки. Журнал "Контроль повторяемости" дает возможность проверить лаборанта, но сам контроль повторяемости переносится в журнал "Контрольные процедуры 2.1"

ж) Выбор лабораторного журнала определяет требования к контрольным точкам в справочнике "Контрольных точек", а через них – к технологическим установкам и цехам в соответствующих справочниках ЛИС. Поле "Контрольная точка" есть в любом лабораторном журнале – это поле обязательно к заполнению, поскольку без заполнения этого поля нельзя ввести какие-либо другие данные в журнал.

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

Если выбран журнал "Контрольные измерения" или "Контроль повторяемости", то все контрольные точки для этого журнала создаются под условный

виртуальный цех "КИ" (контрольные измерения) и технологическую установку "КИ".

В одну серию контрольных процедур журнала "Контрольные процедуры 2.1", даже в одну контрольную процедуру, содержащую несколько результатов анализа, данные могут браться из разных лабораторных журналов.

- з) Следующим этапом является ввод результатов анализа в выбранные лабораторные журналы.
- и) На основе введенных результатов анализа необходимо сформировать отдельные контрольные процедуры в журнале "Контрольные процедуры 2.1". Каждая процедура, в зависимости от установленного алгоритма контроля, содержит от одного до трех результатов анализа из лабораторных журналов и дополнительные данные, такие как аттестованное значение ОК, степень разбавления, величина добавки.

При реализации алгоритмов оперативного контроля данные из лабораторных журналов удобнее вставлять в журнал "Контрольные процедуры 2.1" через форму "Вставка результата анализа в серию контрольных процедур".

- к) После ввода всех данных в серию контрольных процедур проводится ее обработка. При этом рассчитываются параметры серии, строится график зависимости результатов контрольных процедур от номера процедуры или формируется вывод о качестве результатов выполняемых по контролируемой методике анализа в целом.
- л) Для некоторых алгоритмов по данным обработки серии предусмотрен расчет показателей качества результатов анализа на новый период.
- м) Последним этапом работы является представление результатов контроля в виде документов. Для этого в форме "Работа с документами" выбирается определенная классификация форм документов, например:
 - ВЛК2.1, Оперативный контроль;
 - ВЛК2.1, КШ;
 - ВЛК2.1, КШ, ВСЕ;
 - ВЛК2.1, ПППА или др.

В классификации выбирается форма документа, конкретизирующая рассматриваемую серию, вводятся параметры документа, и создается собственно документ.

Ниже приведены примеры использования ЛИС "Химик-аналитик" для ВЛК для реализации внутрилабораторного контроля.

Первый пример приведен как пример реализации оперативного контроля и для ознакомления с основными справочниками ЛИС, с вводом результатов анализа в лабораторные журналы и их последующей вставки в журнал учета "Контрольные процедуры 2.1", а также с представлением документов по введенным данным.

Во втором примере достаточно подробно дается ознакомление с процедурой заполнения всех справочников, связанных с реализацией контроля по новой методике. Приведен пример построения карты Шухарта для контроля

точности, внутрिलाбораторной прецизионности и повторяемости с использованием образцов для контроля.

В третьем примере рассматривается реализация в ЛИС более сложного алгоритма контроля (контроль точности с применением метода разбавления совместно с методом добавок).

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

4.3. Оперативный контроль процедуры анализа с применением образцов для контроля. Пример № 1

4.3.1. Исходные данные

Пример предназначен для предварительного знакомства с возможностями ЛИС "Химик-аналитик" версия ВЛК 2.1 при проведении оперативного контроля в лаборатории.

Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2011). Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (табл. 4.2).

Редакция этой методики издания 2011 года характеризуется широким использованием понятия промежуточной прецизионности, в том смысле, который не соответствует требованиям РМГ 76-2014. Поэтому при внедрении этой методики в испытательной лаборатории, которая придерживается требований РМГ 76-2014, лаборатория должна внести в свое "Руководство по качеству" пункт о том, что при оперативном контроле процедуры анализа с использованием ОК в качестве норматива контроля точности результатов измерений используется расширенная относительная неопределенность $K = U_{\text{л,отн}}$.

Таблица 4.2. Метрологические характеристики методики анализа

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости, $r_{\text{отн}}$, % отн.	Расширенная относительная неопределенность, $U_{\text{отн}}$, % отн.
От 0,05 до 0,5	18	24
Св. 0,5 до 5,0	11	15
Св. 5,0 до 10,0	8	10

В таблице 4.3 представлены установленные расчетами и принятые расширенная относительная неопределенность результатов анализа в конкретной лаборатории.

Лаборант (Мищенко В.И.) ведет ежедневный плановый оперативный контроль процедуры анализа данной методики с применением образцов для контроля. В качестве средства контроля используются аттестованные растворы с значениями концентрации (C_{amm}) железа общего, равными 0,121; 2,57; 7,02 мг/дм³. Некоторые результаты анализа этих средств контроля приведены в таблице 4.4. В качестве алгоритма контроля используем алгоритм "Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК".

Таблица 4.3. Принятые метрологические характеристики результатов анализа в лаборатории

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости, $r_{отн}$, % отн.	Расширенная относительная неопределенность, $\pm U_{л,отн}$, % отн.
От 0,05 до 0,5	18	20
Св. 0,5 до 5,0	11	12
Св. 5,0 до 10,0	8	8,4

Таблица 4.4. Результаты планового оперативного контроля "Железа общ." в очищенной сточной воде в сентябре 2015 г.

№ пробы	Характеристики ГСО, мг/дм ³		Результаты определений, мг/дм ³	
	C_{amm}	$U(C)$	X_1	X_2
1	0,121	0,006	0,131	0,111
2	7,02	0,25	7,03	7,29
3	2,57	0,10	2,22	2,24

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

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

При оперативном контроле процедуры анализа с ОК в журнале "Контрольные процедуры 2.1" контролируется только расширенная неопределенность результатов анализа, но чтобы обеспечить контроль повторяемости при вводе параллельных определений необходимо использовать электронный ла-

бораторный журнал "Контрольные измерения", в котором процедура контроля повторяемости проводится автоматически.

4.3.2. Использование существующих записей в справочниках

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

Просматривая, какие записи есть в справочнике "Объектов анализа", следует найти объект "Сточная вода", норматив "Очищенная СВ", показатель "Железо общее" (рис. 4.7). Таким образом, для примера № 1 все данные в справочнике "Объектов анализа" уже введены.

В справочнике "Методики анализа", в сборнике "Методики по сточной воде" через нижний поиск находится методика по железу (рис. 4.8). По номеру ПНДФ, объекту и показателю – удостовериться, что это необходимая методика есть в справочнике.

Далее внимательно проводится проверка наличия на вкладке "Метрология лаборатории": введенных данных о показателях качества результатов анализа "Неопределенность Л" (рис. 4.9), "Повторяемость Л" (неопределенность результатов анализа лаборатории, повторяемость результатов анализа лаборатории) по поддиапазнам. Эти справочные данные будут участвовать в процедурах оперативного контроля.

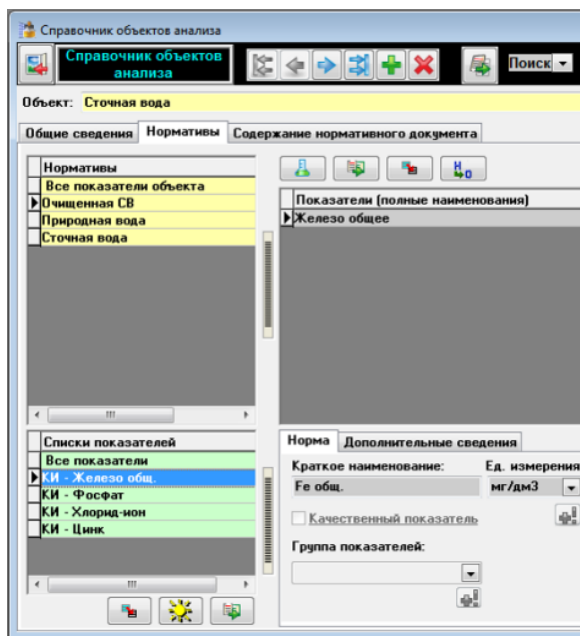


Рис. 4.7. Справочник объектов анализа, объект – "Сточная вода", норматив "Очищенная СВ", показатель "Железо общее", список показателей "КИ – Железо общ."

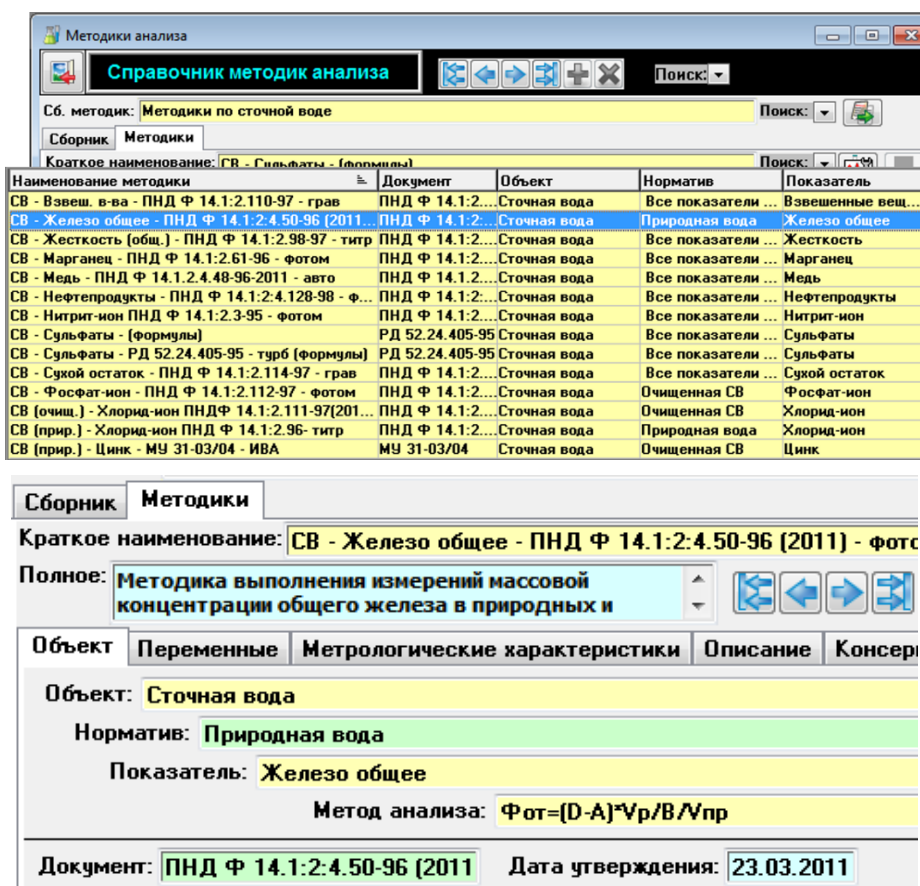


Рис. 4.8. Справочник методики анализа. Выбор методики анализа ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2011)

В справочнике "Контрольные точки" проверяется наличие контрольной точки для контроля содержания железа в очищенной сточной воды с цехом "КИ", с установкой "КИ". Такой точкой является точка с наименованием "КИ – СВ.очист – Железо общ." со списком "КИ – Железо общ." (рис. 4.10). Проверяется правильность заполнения полей в этой записи справочника контрольных точек. На вкладке "Объект КХА" через кнопку с биноклем у поля "Список показателей" можно выйти в справочник "Объектов анализа", на указанный норматив. В окне "Списки показателей" для списка "КИ – Железо общ." проверяется наличие показателя "Железо общее" в этом списке показателей.

В справочнике "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1" находится алгоритм контроля, который будет использоваться (рис. 4.11). Соответствие алгоритма целям контроля можно уточнить в поле "Пояснения:" к алгоритму.

Краткое наименование: СВ - Железо общее - ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011) - фотом По

Полное: Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и

Объект Переменные Метрологические характеристики Описание Консервация

Вариант:
☒ Свыше - До включительно
☐ От включительно - До

Округлять по:
 В ЛЖ представлять:
 Характеристика погрешности с
 2 ☒ Значащими цифрами
☐ Знаками после запятой

Результат анализа
☒ Согласно погрешности

Число параллельных измерений одной пробы: n = 2

Метрология методик Метрология лаборатории

Неопределенность Л

☐ Формула ☐ Несимметричная

Диапазоны	U*	U*	u(c)*	u(c)*
	мг/дм3	отн, %	мг/дм3	отн, %
от: 0,05	0,01	20	0,005	10
до: 0,5	0,1	20	0,05	10
от: 0,5	0,06	12	0,03	6
до: 5	0,6	12	0,3	6
от: 5	0,42	8,4	0,21	4,2
до: 10	0,84	8,4	0,42	4,2

☐ Разрешить в ЛЖ ввод результатов ниже Xmin ☐ Запретить в ЛЖ ввод результатов выше Xmax

Рис. 4.9. Справочник методик анализа. Вкладка "Метрология лаборатории", сведения о расширенной неопределенности результатов анализа лаборатории ("Неопределенность Л")

Справочник контрольных точек

Наименование контрольной точки: КИ - СВ.очищ - Железо общ.

Привязка Объект КХА Лаборатории

Тип объекта: Вода

Объект анализа: Сточная вода

Норматив: Очищенная СВ

Список показателей: КИ - Железо общ.

Рис. 4.10. Справочник "Контрольные точки". Контрольная точка "КИ – СВ.очищ – Железо общ.", вкладка "Объект КХА"

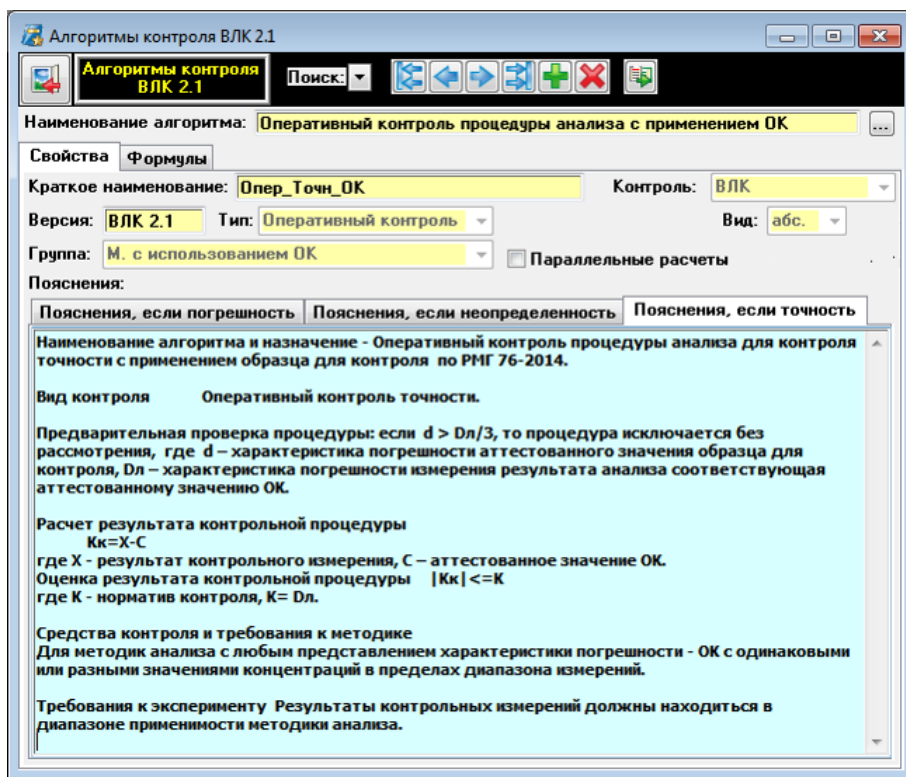


Рис. 4.11. Справочник "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1". Алгоритм "Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК"

4.3.3. Создание серии контрольных процедур для оперативного контроля

Для того, чтобы лаборант мог создавать контрольные процедуры оперативного контроля, ответственный за качество результатов анализа в лаборатории должен создать соответствующую запись (серию) в журнале "Контрольные процедуры 2.1". Новая запись создается нажатием мышкой на кнопку  в заголовке формы, при этом поля в верхней части формы становятся пустыми (рис. 4.12).

Далее вводится название серии, например, "Опер. контроль точности с ОК – СВ – Железо – ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011) – 09.2016" (в название могут быть включены другие сведения). После этого необходимо провести заполнение остальных желтых и зеленых полей в верхней части журнала "Контрольные процедуры 2.1".

Контрольные процедуры 2.1

№ п.п.: Поиск: Готово

Серия: N=

Период с: по: Исполнитель:

Объект анализа

Показатель:

Методика:

Результат:

Алгоритм

Версия: ВЛК 2.1 Тип: М/Л Группа: Диапазон от: до:

Алгоритм:

Рис. 4.12. Новая запись в журнале "Контрольные процедуры 2.1"

Контрольные процедуры 2.1

№ п.п.: 133 Поиск: Готово

Серия: Опер. контроль точности с ОК - СВ - Железо - ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011) - 09.2016 год N=

Период с: 01.09.2016 по: 30.09.2016 Исполнитель: Мищенко В.И.

Объект анализа

Объект: Сточная вода

Показатель: Железо общее

Методика: СВ - Железо общее - ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011) - фотом

Результат:

Алгоритм

Версия: ВЛК 2.1 Тип: Оперативный контр М/Л Группа: М. с использованием ОК Диапазон от: 0.05 до: 10

Алгоритм: Опер_Точн_ОК; Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК

Рис. 4.13. Пример заполнения верхней части журнала "Контрольные процедуры 2.1"

Таким образом, на рисунке 4.13 представлена созданная запись в журнале "Контрольные процедуры 2.1", в которой отражена организации серии контрольных процедур. Для алгоритмов со значением поля "Тип" "Оперативный контроль" поля "Диапазон от:" "до:" заполняются для возможности ввода результатов анализа во всей области применимости методики или оставляются незаполненными. Далее в этой форме будут создаваться отдельные контрольные процедуры в соответствии с планом проведения оперативного контроля по данной методике анализа. Данные результатов анализа из лабораторного журнала "Контрольные измерения" могут вставляться в контрольную процедуру журнала "Контрольные процедуры 2.1" как непосредственно из лабораторного журнала, так и из журнала "Контрольные процедуры 2.1", но в любом случаи их надо вначале ввести в лабораторный журнал.

4.3.4. Ввод результатов анализа в лабораторный журнал

В форме ввода лабораторного журнала "Контрольные измерения" (рис. 4.14) создается новая запись, при этом поля журнала становятся пустыми, кроме номера записи (№ 181), полей даты и времени отбора пробы, заполняемых текущими значениями, которые можно редактировать.

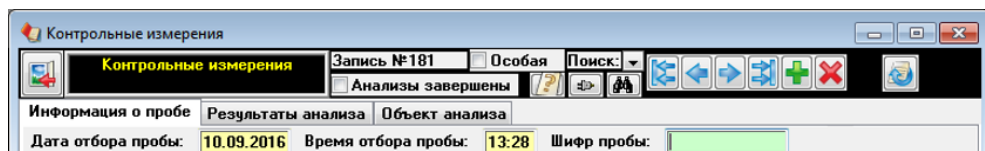


Рис. 4.14. Лабораторный журнал "Контрольные измерения". Новая запись

На вкладке лабораторного журнала "Информация о пробе" если необходимо вводится "Шифр пробы" (01-Fe в СВ (11)) и далее последовательно заполняются поля вкладки из выпадающих списков, открываемых кнопкой у этих полей (рис. 4.15).

Результаты анализа средства контроля (раствора ГСО с аттестованным значением $C_{атт} = 0,121 \text{ мг/дм}^3$) вносятся во вкладку "Результаты анализа" (рис. 4.16) лабораторного журнала. В окно "Результаты" вводим два результата параллельных определений ($X_1 = 0,131 \text{ мг/дм}^3$ и $X_2 = 0,111 \text{ мг/дм}^3$). Данные берем из первой строки таблицы № 2.3 по результатам контрольных определений примера. При уходе курсора с поля "Результаты" автоматически рассчитывается среднее значение ($X_{cp} = 0,121 \text{ мг/дм}^3$) и расширенная неопределенность результата анализа ($\pm U = \pm 0,024 \text{ мг/дм}^3$), устанавливается фамилия лаборанта, выполнившего анализ (Мищенко В.И.).

При этом прошел автоматический успешный контроль повторяемости по РМГ 76-2014 пункт 5.11, его результаты можно посмотреть в форме "Контроль повторяемости" открываемой кнопкой "r*" (рис. 4.17).

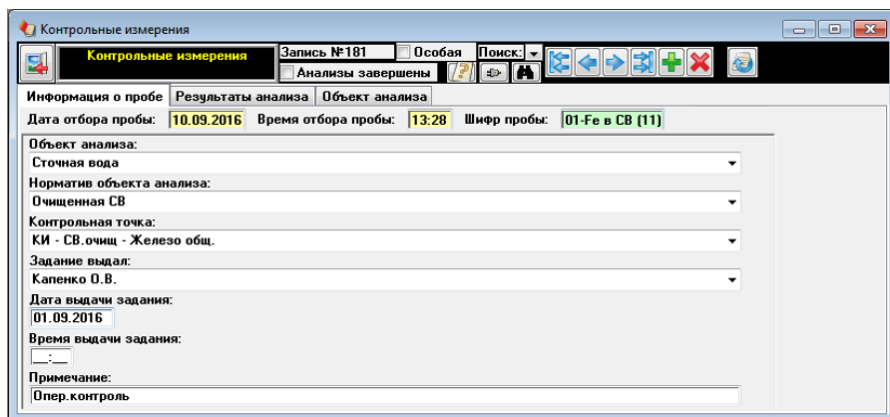


Рис. 4.15. Заполненные поля вкладки "Информация о пробе" лабораторного журнала "Контроль повторяемости"

Показатель и методика анализа	Результаты	Норма	Исполнитель
1 Железо общее мг/дм ³	0,131	0,121	Мищенко В.И.
ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011)	0,111	± 0,024	Примечание:

Рис. 4.16. Вкладка "Результаты анализа" лабораторного журнала "Контрольные измерения", ввод результатов анализа

Контроль повторяемости

Проверка повторяемости:
 $X_{\max} - X_{\min} = 0,13100 - 0,11100 = 0,020$
 $t^*(2; 0,121) = 2,8 * 0,03214 = 0,090$
Результаты контроля повторяемости удовлетворительны.

Рис. 4.17. Форма "Контроль повторяемости" с отображением результатов контроля повторяемости

4.3.5. Вставка результатов анализа из лабораторного журнала в журнал "Контрольные процедуры 2.1"

Для создания контрольной процедуры необходимо результат контрольного измерения из лабораторного журнала зарегистрировать в журнале "Контрольные процедуры 2.1". Данная процедура проводится с помощью формы "Вставка результата анализа в серию контрольных процедур", представленную на рисунке 4.18, которая открывается из лабораторного журнала с помощью кнопки "Вставить результат в серию контрольных процедур".

В форме "Вставка результата анализа в серию контрольных процедур" в окне "Список серий контрольных процедур" должна быть видна одна или несколько серий контрольных процедур для данной методики, мышкой надо выбрать нужную строку. Для создания новой контрольной процедуры в журнале "Контрольные процедуры" в следующем окне следует выделить строку с переменной "X" нажать на кнопку "Создать".

При этом открывается форма журнала "Контрольные процедуры 2.1" на серии "Опер. контроль точности с ОК – СВ – Железо – ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011) – 09.2016", на автоматически созданной контрольной процедуре № 1, которая основана на записи № 181 лабораторного журнала "Контрольные измерения" лаборатории пользователя (Мищенко В.И.) ("Шифр пробы" – 01-Fe в СВ (11)) для значения $X_{cp} = 0,121$ показателя "Железо общее", определенно-го по методике с кратким наименованием "СВ – Железо общее – ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011) – фотом" (рис. 4.19).

Вставка результата анализа в серию контрольных процедур

Объект: Сточная вода Норматив: Очищенная СВ

Показатель: Железо общее Методика: СВ - Железо общее - ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011) - ф...
☐ Конто. методика

Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория

Список серий контрольных процедур:

Наименование серии	Наименование алгоритма
КШ повторяемости (абс.) - СВ - Железо - ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011)	Карта Шухарта повторяемости (в ед.изм.код.)
Опер. контроль точности с ОК - СВ - Железо - ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011) ...	Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК

Создание новой процедуры:

Наименование переменной
X

Незаполненные процедуры: <отсутствуют>

Список незаполненных переменных:

Наименование переменной

Создать

Вставить Выйти

Рис. 4.18. Форма "Вставка результата анализа в серию контрольных процедур"

После этого на ленте переменной "С" заполняется поле "Значение" – аттестованным значением образца контроля – "0,121" и неопределенность аттестованного значения – поле $Up(C)$ – "0,006". На ленте "Причина контроля" при необходимости заполняется поле значением из выпадающего списка (рис. 4.20).

Результат контрольной процедуры рассчитывается на вкладке "Результаты" журнала "Контрольные процедуры 2.1" после нажатия на кнопку "Рассчитать" (рис. 4.21).

Алгоритм

Версия: ВЛК 2.1 Тип: Оперативный контр М/Л Группа: М. с использованием ОК Диапазон от: 0,05 до: 10

Алгоритм: Опер_Точн_ОК; Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК

Контрольные процедуры: № 1 из 1

Переменные	Результаты
С	Значение: 0,121
Up(C)	Значение: 0,006

Х Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория Запись: 181 Мищенко В.И.
 Журнал: Контрольные измерения 01-Fe в СВ (II) СВ - Железо общее - ПНД Ф 14.1:2:4.50
 Причина контроля: 0,121

Рис. 4.19. Журнал "Контрольные процедуры 2.1", создание контрольной процедуры № 1 из лабораторного журнала

В окне "Расчет" приводится неопределенность аттестованного значения ОК ($U_p(C) = U(C) = 0,006$) и расчет $1/3$ расширенной неопределенности результата анализа ($U = U_d / 3 = 0,024/3 = 0,0081$). В окне "Результат" видно использование полученных данных: результаты предварительной проверки (" $U(C) > U$ ", $0,006 \leq 0,0081$), поэтому процедура не исключена из дальнейшего рассмотрения.

Рис. 4.20. Заполнение всех полей контрольной процедуры № 1

Рис. 4.21. Вкладка "Результаты" журнала "Контрольные процедуры 2.1" с представленным результатом контрольной процедуры № 1. Пример успешного проведения процедуры оперативного контроля

Рис. 4.22. Создание 2-й записи в лабораторном журнале и ввод шифра пробы

Рис. 4.23. Журнал "Контрольные процедуры 2.1", создание контрольной процедуры № 2

Рис. 4.24. Корректировка заполненных полей в контрольной процедуре № 2

Рис. 4.25. Вкладка "Результаты" журнала "Контрольные процедуры 2.1", пример с исключением контрольной процедуры № 2 из рассмотрения на основе результата предварительной проверки

Далее идут основные расчеты по процедуре в окне "Расчет:", например, расчет результата контрольной процедуры $K_k = C - X(X) = 0,121 - 0,121 = 0,0$, где $X(X) = 0,121$ – результат анализа; $C = 0,121$ – аттестованное значение ОК. Результат контрольной процедуры в округленном виде и по модулю ($|K_k| = 0$) перебрасывается в окно "Результат:", где сравнивается с нормативом контроля ($K = 0,024$). Норматив контроля в данном случае – это округленная расширенная неопределенность результатов анализа от аттестованного значения ОК в мг/дм^3 . Результат удовлетворительный, так как $|K_k| < K$.

Рассмотрим ввод следующего результата анализа с использованием раствора с аттестованным значением $C_{\text{ант}} = 7,02$, с присвоением шифра пробе –

"02-Fe в СВ (11)", в которой 02 – порядковый номер процедуры в серии (рис. 4.22).

После чего на вкладке результаты анализа вводим результаты параллельных определений ($X_1 = 7,29$; $X_2 = 7,03$). Вызываем форму "Вставка результата анализа в серию контрольных процедур" и создаем вторую контрольную процедуру в журнале "Контрольные процедуры 2.1" (рис. 4.23).

В созданной контрольной процедуре № 2 необходимо изменить аттестованное "значение" ОК и погрешность ОК (по умолчанию устанавливается значение из предыдущей процедуры) на "7,02" и "0,25", установить "причину контроля" (рис. 4.24).

После чего на вкладке "Результаты" рассчитать результат контрольной процедуры, норматив контроля и получить вывод по контрольной процедуре № 2 (рис. 4.25). Однако для данной процедуры неопределенность ОК ($U_p(C) = 0,25$) оказалась больше $1/3$ расширенной неопределенности результата анализа ($U = U_L / 3 = 0,60 / 3 = 0,20$), поэтому расчет процедуры № 2 на этом заканчивается, результат контрольной процедуры № 2 не рассчитывается, так как процедура исключена.

4.3.6. Создание контрольной процедуры в журнале "Контрольные процедуры 2.1"

Контрольная процедура оперативного контроля может быть создана не только лаборантом из лабораторного журнала, но и ответственным за ВЛК в лаборатории в форме "Контрольные процедуры 2.1".

Контрольные процедуры: № 3 из 3

Переменные Результаты

С Значение: 2,57

Uр(С) Значение: 0,10

Х Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория Запись: 183 Мищенко В. И.
Журнал: Контрольные измерения 02-Fe в СВ (11) СВ - Железо общее - ПНД Ф 14.1:2.4.50 2,23

Причина контроля по плану

Расчет:

===Предварительная проверка===
 $U(C) = U_p(C) = 0,1 < 0,1$
 $U = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Неопределенность } L; 1; X; C) / 3) = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Неопределенность } L; 1; X; C) / 3) = 0,20$
 ===Процедура не исключена===
 $K_k = \text{ПоМетодикеП}(X(X) - C) = \text{ПоМетодикеП}(2,23 - 2,57) = -0,34$
 $|K_k| = \text{abs}(K_k) = \text{abs}(-0,34) = 0,34$
 $K = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Неопределенность } L; 1; X; C)) = \text{ПоМетодикеП}(\text{Мл}(\text{Неопределенность } L; 1; X; C)) = 0,31$
 Причина контроля = ""

Результат:

===Предварительная проверка===
 $U(C) > U$
 $0,1 < 0,1$
 Процедура не исключена
 ===Процедура не исключена===
 успешность:
 $|K_k| < K$
 $0,34 > 0,31$
 Результат: неудовлетворительно

Рассчитать

Рис. 4.26. Ввод результатов для контрольной процедуры № 3, пример с неудовлетворительным результатом оперативного контроля

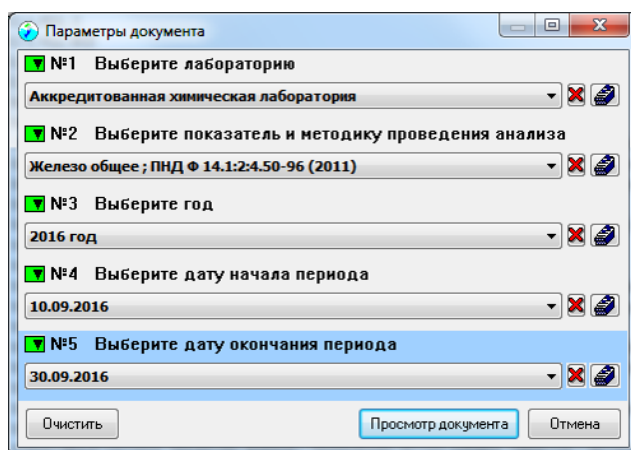
Предварительно в лабораторном журнале "Контрольные измерения" лаборантом вводится третий результат анализа ОК с $C_{amm} = 2,57$ с шифром "03-Fe в СВ (11)". После этого в серии "Опер. контроль точности с ОК – СВ – Железо – ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011) – 09.2016", в нижней части журнала следует нажать на кнопку , из выпадающего списка к полю "Запись" установить запись, ориентируясь на шифр пробы или дату анализа, после чего изменить аттестованное "значение" ОК на 2,57, а неопределенность ОК на "0,10". На вкладке "Результаты" нажать на кнопку "Рассчитать" (рис. 4.26). Вывод по процедуре № 3 – "неудовлетворительный", т.к. результат контрольной процедуры $K_k = 0,34$, больше чем норматив контроля $K = 0,31$.

Алгоритм оперативного контроля не предусматривает обобщенную обработку созданных процедур в серии.

4.3.7. Представление результатов оперативного контроля в виде документов лаборатории

Последним этапом внутрилабораторного контроля является представление данных в виде документов лаборатории. Формы документов по оперативному контролю в ЛИС объединены под классификацией "ВЛК 2.1.

Оперативный контроль". Для приведенного примера можно использовать несколько форм документов, например, "Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК (выбор методики)". При создании документа в форме "Параметры документа" необходимо предварительно задать требования к документу, представленные на рисунке 4.27. Каждая форма документа характеризуется своими параметрами.



Параметры документа

№1 Выберите лабораторию
Аккредитованная химическая лаборатория

№2 Выберите показатель и методику проведения анализа
Железо общее; ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011)

№3 Выберите год
2016 год

№4 Выберите дату начала периода
10.09.2016

№5 Выберите дату окончания периода
30.09.2016

Очистить Просмотр документа Отмена

Рис. 4.27. Параметры формы документа "Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК" для просмотра результатов оперативного контроля по выбранной методике за выбранный период для выбранной лаборатории

Аккредитованная химическая лаборатория
Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК
за период с 10.09.2016 г. по 30.09.2016 г.

Определяемый компонент: Железо общее, мг/дм³
Методика анализа: ПНД Ф 14.1:2.4.50-96 (2011)

Дата Исполнитель	Идентификационный номер пробы, анализируемой для целей контроля	Объект контроля	Аттестованное значение ОК С	Результат контрольного измерения X	K _к = X – С	Норматив контроля К	Заключение
1	2	3	4	5	6	7	8
10.09.16 Мищенко В.И.	01-Fe в СВ (11)	Сточная вода	0,121	0,121	0,000	0,024	удовл.
20.09.16 Мищенко В.И.	02-Fe в СВ (11)	Сточная вода	7,02	7,16			искл.
30.09.16 Мищенко В.И.	03-Fe в СВ (11)	Сточная вода	2,57	2,23	-0,34	0,31	неуд.

Рис. 4.28. Фрагмент документа "Оперативный контроль процедуры анализа с применением ОК"

После ввода параметров серии создается документ, который может быть сохранен в базе данных ЛИС "Химик-аналитик" и распечатан на бумаге. На рисунке 4.28 показан пример документа с результатами оперативного контроля рассмотренными выше.

4.4. Ввод исходных данных в справочники, журналы и построение карты Шухарта для контроля точности, внутрिलाбораторной прецизионности и повторяемости с использованием образцов для контроля. Пример № 2

Серия контрольных процедур "КШ Все с ОК (7,6 мг/дм³) – Нефть – Хлористые соли – 2017" предназначен для знакомства с полным циклом ввода данных в ЛИС "Химик-аналитик" при проведении контроля стабильности результатов анализа с использованием карты Шухарта.

4.4.1. Исходные данные

Методика анализа – ГОСТ 21534-76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей. В нормативном документе на метод А приведены следующие данные по сходимости – таблица 4.5.

В таблице 4.6 представлены установленные расчетами и принятые показатели качества результатов анализа в конкретной лаборатории для поддиапазона, который будет использоваться далее.

Средство контроля – стандартный образец массовой концентрации хлористых солей в нефти, ГСО 8184-2002 (ХС-2) с аттестованным значением концентрации $(7,60 \pm 0,40)$ мг/дм³.

Таблица 4.5. Сходимость методики анализа по методу А

Поддиапазоны концентраций, мг/дм ³	Сходимость, d
До 10	1,5 мг/дм ³
10–50	3,0 мг/дм ³
50–200	6,0 мг/дм ³
200–1000	25,0 мг/дм ³
Свыше 1000	4 % отн.

Таблица 4.6. Принятые показатели качества результатов анализа в лаборатории

Поддиапазоны определяемых концентраций, мг/дм ³	Характеристика погрешности, $\pm \Delta_L$, мг/дм ³	Предел повторяемости, $\pm r_L$, мг/дм ³	Предел внутрилабораторной прецизионности, $\pm R_L$, мг/дм ³
3–10	2,1	1,5	3,0

Таблица 4.7. Результаты анализов контрольных определений ОК ($C_{amm} = 7,6$ мг/дм³)

№	Результаты контрольных определений, мг/дм ³	
	X_1	X_2
1	8,0	7,8
2	7,0	7,2
3	7,5	6,9
4	7,0	8,4
5	6,6	5,4
6	7,1	6,1
7	8,1	8,1
8	9,5	9,1
9	8,8	8,2
10	7,7	7,1
11	6,6	5,6
12	6,4	5,2
13	6,8	6,0
14	7,2	7,0
15	7,1	8,5
16	8,9	7,7

№	Результаты контрольных определений, мг/дм ³	
	X_1	X_2
17	8,2	7,6
18	7,5	6,9
19	7,0	6,8
20	7,2	7,6
21	7,1	7,9
22	7,5	7,9
23	7,9	7,7
24	8,4	8,8
25	9,9	9,3
26	8,8	7,4
27	8,1	6,9
28	7,3	6,9
29	8,2	8,4
30	8,7	8,1
31	7,3	7,7
32	7,7	7,5

Алгоритм контроля – контроль точности, внутрिलाбораторной прецизионности и повторяемости с использованием карт Шухарта с применением образца для контроля в единицах измеряемых содержаний.

Результаты контрольных измерений образца для контроля, которые приведены в таблице 4.7. Все результаты находятся в поддиапазоне измерений от 3 до 10 мг/дм³, минимальное число процедур, необходимое для оценки характеристики погрешности на новый период равно 32.

4.4.2. Справочник "Объекты анализа" ЛИС "Химик-аналитик"

Ввод информации в ЛИС начинается со справочника "Объекты анализа". Исходя из наименования методики анализа "Нефть. Методы определения содержания хлористых солей", в справочнике "Объекты анализа" должна быть запись с наименованием объекта анализа – "Нефть". Кроме того, в справочнике должны быть введены "норматив", "показатель", "список показателей".

Просмотр записей в справочнике. На верхней панели программы, в меню "Справочники" следует найти справочник "Объекты анализа". В заголовке формы надо открыть выпадающий список "Поиск" нажатием мышкой кнопки "Поиск". Названия объекта анализа "Нефть" в справочнике нет, следовательно, этот объект анализа необходимо ввести в справочник.

Создание нового объекта анализа – "Нефть". Для создания объекта анализа необходимо добавить запись, нажав на кнопку  "Добавить запись", находящуюся в верхней части справочника "Объекты анализа". В появившееся пустое поле "Объект:" требуется ввести с клавиатуры название объекта анализа, по показателям которого в дальнейшем будет осуществляться внутрिलाбораторный контроль, в данном случае "Нефть". Краткое наименование объекта анализа заполнять не обязательно.

На вкладке "Общие сведения", кроме поля "Объект", обязательным полем для заполнения является поле "Тип объекта:" (поле с желтым фоном). Из выпадающего списка поля "Тип объекта:" выберите строку "Готовая продукция".

С точки зрения внутрिलाбораторного контроля установленный тип объекта анализа не имеет значения, но поле обязательное и требует заполнения. Остальные поля на вкладке "Общие сведения" можно не заполнять.

Создание "Норматива" и "Показателя" у объекта "Нефть". Следует перейти на вкладку "Нормативы". В окне "Нормативы" находится автоматически создаваемый обязательный норматив "Все показатели объекта". Все показатели вначале вносятся для этого норматива, затем, при необходимости, распределяются по другим реальным нормативам со своими нормами у показателей. Для целей ВЛК достаточно этого норматива. Для списка показателей "Все показатели" в окне "Показатели (полные наименования)" вводим наименование показателя. Каждый количественный показатель характеризуется полным и кратким наименованием, единицей измерения.

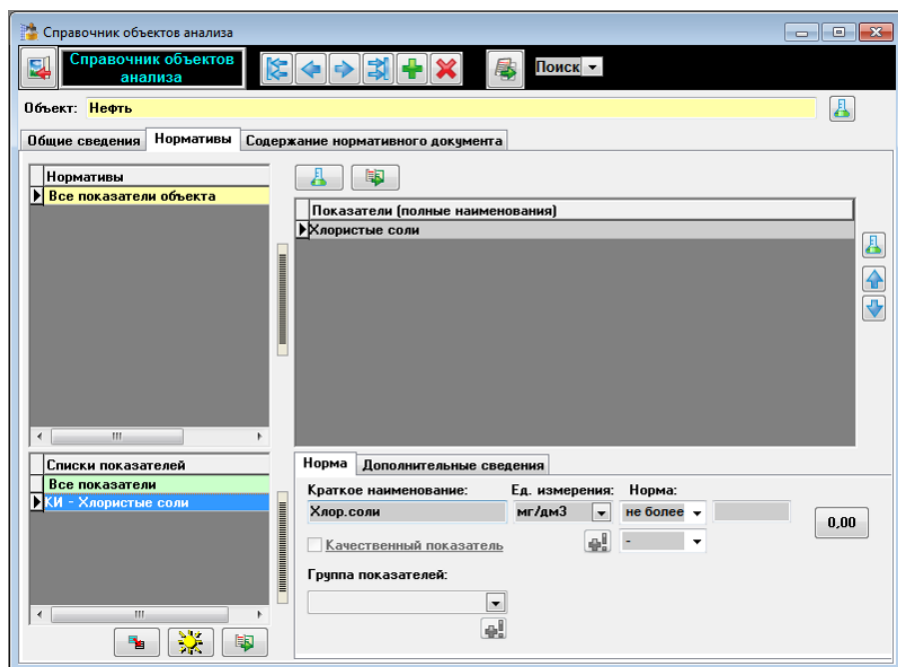


Рис. 4.29. Справочник объекты анализа. Заполнение полей для списка показателей "КИ – Хлористые соли "

Создание нового списка показателей. Показатель "Хлористые соли" по умолчанию относится к обязательному списку показателей "Все показатели" в окне "Списки показателей". Если предположить, что контрольная проба нефти будет анализироваться только по хлористым солям, то для более удобной и понятной последующей работы по внутрилабораторному контролю лучше создать специализированный список показателей с одним показателем "Хлористые соли" и назвать этот список "КИ – Хлористые соли " (рис. 4.29).

4.4.3. Справочник "Методики анализа"

Создание сборника методик. В справочнике "Методики анализа" необходимо встать на поле "Сб. методик" и нажать на кнопку  "Добавить запись". С клавиатуры внести название сборника "Методики по нефти и нефтепродуктам". Создание нового сборника не обязательно, новую методику можно вводить в любой сборник, это не влияет на работу лабораторных журналов.

Создание новой методики анализа. Для создания новой методики необходимо перейти на вкладку "Методики", встать курсором в поле "Краткое наименование:" и добавить новую запись. С клавиатуры вносится краткое наименование методики, например, "Нефть – Хлористые соли (метод А) – титр". Далее из выпадающих списков заполняются поля на вкладке "Объект", как представлено на рисунке 4.30.

Рис. 4.30. Справочник методики анализа. Методика определения массовой концентрации хлористых солей в нефти. Привязка методики к объекту, нормативу, показателю и методу

Значение поля "Метод анализа" определяет вариант настройки формы калькулятора методики анализа для расчета результата параллельного определения в лабораторном журнале, однако данная процедура не обязательна для целей организации внутрिलाбораторного контроля результатов анализа. Можно оставить устанавливающийся по умолчанию метод с названием "Авто", для которого расчеты с использованием калькулятора методики не предполагаются.

Внесение данных о показателях качества методики анализа и результатов измерений. Далее следует перейти на вкладку "Метрологические характеристики". Данная вкладка, в свою очередь, состоит из общей левой части и двух вкладок: "Метрология методик" и "Метрология лабораторий"

В общей левой части располагается поле данных, первоначальный вид которого формируется "по умолчанию", как наиболее типичный (рис. 4.31). Для каждой конкретной методики его следует адаптировать: установить конкретный "Вариант", определить число значащих цифр для представления погрешности и результата анализа, число параллельных определений, но для этой методики ничего не меняем.

Примечание

По умолчанию в поле "Форма представления точности" устанавливается значение "Точность" (рис. 4.30). Можно переустановить на "Погрешность" или "Неопределенность", для установленного варианта формы точности автоматически перестраиваются названия таблиц (показателей качества) не только самой точности, но и других показателей качества, меняются коэффициенты (1,96 и 2) и др.

Вкладка "Метрология методик" заполняется данными о показателях качества (метрологических характеристиках) методики анализа из нормативного документа на методику анализа: повторяемость, точность (характеристика неопределенности), воспроизводимость, правильность – некоторые из показателей могут не заполняться. Сначала следует ввести поддиапазоны измерений, которые в данном нормативном документе по хлористым солям строго не заданы; так как нет верхней и нижней границы, ими следует задаться, например крайние значения (3 и 5000), установить их в соответствии с областью аккредитации лаборатории по данному показателю.

Далее следует заполнить вкладку "Метрология лаборатории" (рис. 4.32) значениями показателей качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории. Каждая метрологическая характеристика представлена в четырех вариантах: абсолютной величине (Δ^*), % относительных (Δ^*), СКО абсолютной величины (σ (Δ^*)) и СКО % относительных (σ (Δ^*)). По умолчанию при вводе значения в каком-либо варианте остальные рассчитываются автоматически.

Вариант:

☒ Свыше - До включительно

☐ От включительно - До

Округлять по: <пусто>

В ЛЖ представлять:

Характеристика погрешности с

2 ☒ Значащими цифрами

☐ Знаками после запятой

Результат анализа

☒ Согласно погрешности

☐ Округление по Гауссу

Число параллельных измерений одной пробы: n = 2

Дополнительно:

☐ При проверке приемлемости округлять до:

☒ Значащих цифр

☐ Знаков после запятой

Форма точности:

☐ Сменить вариант точности

Форма представления точности

Точность

Рис. 4.31. Установка общих требований к методике "по умолчанию"

Примечание 1

Для работы лабораторного журнала обязательно заполнение метрологической характеристики "Точность Л", т.к. она обеспечивает значение характеристики неопределенности результата анализа, без которой, в свою очередь, невозможно представление результата анализа с необходимым числом значащих цифр.

Примечание 2

Для работы лабораторного журнала обязательно заполнение метрологической характеристики "Повторяемость Т Л", т.к. по ней ведется проверка приемлемости результатов анализа.

Метрология методик		Метрология лаборатории			
Точность Л					
		☐ Формула	☐ Несимметричная		
Диапазоны		Δ^* мг/дм ³	δ^* отн. %	$\sigma(\Delta)^*$ мг/дм ³	$\sigma(\delta)^*$ отн. %
от: 3		2,1	70	1,071428!	35,71428!
до: 10	1	2,1	21	1,071428!	10,71428!
от: 10		4,2	42	2,142857	21,42857
до: 50	1	4,2	8,4	2,142857	4,285714
от: 50		8,4	16,8	4,285714	8,571428!
до: 200	1	8,4	4,2	4,285714	2,142857
от: 200		35,4	17,7	18,06122	9,030612
до: 1000	1	35,4	3,54	18,06122	1,806122
от: 1000		56	5,6	28,57142!	2,857142!
до: 5000	1	280	5,6	142,8571	2,857142!

Рис. 4.32. Вкладка "Метрология лаборатории" справочника методики анализа, значения точности результатов анализа при реализации методики в лаборатории

4.4.4. Справочник "Контрольные точки"

Общие сведения о справочнике. "Справочник контрольных точек" предназначен для ввода и хранения данных о контрольных точках, каждая из которых характеризуется местом отбора пробы, привязкой к административно-технологической структуре предприятия, с указанием, какой объект, по какому нормативу и списку показателей будет анализироваться. Контрольная точка является обязательным полем в любом лабораторном журнале ЛИС, без нее нельзя ввести результаты анализа в запись журнала. В каждом журнале свои требования к контрольным точкам, поэтому лучше создавать новые точки по аналогии с уже используемыми точками в конкретных лаборатор-

ных журналах, для этого следует использовать кнопку  "Дублирование контрольной точки", а не кнопку  "Новая запись".

В справочнике "Контрольные точки" ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК" были созданы варианты контрольных точек для объектов анализа "Питьевая вода", "Сточная вода" для проб, предназначенных для внутрилабораторного контроля, по их подобию можно создать другие, необходимые в работе с пробами нефти.

Ниже в качестве примеров, описано создание записей в справочнике контрольных точек для внутрилабораторного контроля, исходя из предположения, что пробы, приготовленные для ВЛК, будут анализироваться только по одному компоненту. Реально, при анализе рабочих проб, они могут быть многокомпонентные, но это никак не влияет на ведение внутрилабораторного контроля.

Создание контрольной точки. В рассматриваемом примере для контроля точности будут анализироваться пробы, являющиеся ОК (не рабочие пробы), это значит, что такая контрольная точка должна быть привязана к цеху "КИ" и установке "КИ" (условная привязка контрольных проб).

Контрольную точку можно создать двумя методами: созданием новой записи в справочнике "Контрольные точки" и дублированием существующей точки. Наиболее предпочтителен второй вариант, т.к. при дублировании вкладка "Привязка" и "Лаборатории" изменяться не будет, и необходимо только изменить сведения вкладки "Объект КХА". Для рассматриваемого примера вкладка "Объект КХА" справочника "контрольные точки" представлена на рисунке 4.33. Наименования контрольных точек должны быть уникальны.

4.4.5. Справочник "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1"

Справочник "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1" предназначен для ввода и хранения сведений об алгоритмах, формулах расчета отдельных контрольных процедур, обработки серий контрольных процедур и оценки показателей качества результатов анализа. ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК" поставляется с набором алгоритмов контроля по РМГ 76-2014, ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, ГОСТ Р 8.984-2019, Р 50.2.060-2008, РМГ 59-2019, ПНД Ф 12.10.1-2000. Эти алгоритмы (их более 200) предназначены для ведения оперативного контроля в аналитической лаборатории, контроля стабильности результатов анализа лаборатории, проверки реактивов с просроченным сроком хранения.

Некоторые алгоритмы в поставляемой ЛИС для ВЛК могут отсутствовать (например, отраслевые по ГОСТ Р 8.984-2019) или находиться в резерве (например, для методик с несимметричными границами погрешности), при необходимости в таких алгоритмах их надо указать при заказе.

Так как результаты контроля стабильности в примере касаются поддиапазона методики, для которого показатели качества постоянны в абсолютных единицах (в единицах измеряемых содержаний), то выбираем алгоритм с КШ

с ОК в абсолютных единицах – "Карты Шухарта повторяемости, внутрिलाб. прецизионности (с использованием одной пробы), точности с ОК (в ед.изм.сод.)". На рисунке 4.34 приведен пример заполнения первой вкладки этого справочника для этого алгоритма.

Рис. 4.33. Вкладка "Объект КХА" справочника "Контрольные точки" для определения концентрации хлористых солей в нефти

Рис. 4.34. Справочник "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1", запись с алгоритмом "Карты Шухарта повторяемости, внутрिलाб. прецизионности (с использованием одной пробы), точности с ОК (в ед. изм. сод.)", вкладка "Свойства"

4.4.6. Справочник "Лаборатории"

Форма ввода "Справочник лабораторий" является центральным организующим справочником в ЛИС. Это связано с тем, что все формы ввода "Лабораторные журналы", а также такие формы журналов, как "Контрольные процедуры", "Журнал построения градуировочных характеристик", "Журнал учета химреактивов", "Журнал приготовления растворов и проверки титра" и другие всегда относятся к определенной лаборатории.

Пользователь, входящий в программу "Химик-аналитик", также всегда имеет отношение к какой-то лаборатории и видит, прежде всего, формы ввода своей лаборатории. Права на работу со справочниками и журналами ЛИС, выделяемые пользователю администратором ЛИС, могут распространяться как на свою, так и на другие лаборатории, конкретно для каждой формы. Это используется если лаборатория состоит из отдельных достаточно автономных групп (лабораторий), ведущих свой внутрилабораторный контроль. В простейшем случае, когда лаборатория одна, метролог лаборатории переименовывает лабораторию № 1 в свою (не пользуясь кнопкой "новая запись"), если это уже не сделано. На первой и второй вкладках он должен заменить все фамилии и должности – отразить конкретные сведения по своей лаборатории.

В таких справочниках как "Объекты анализа", "Методы анализа", "Методики анализа", "Лаборатории" пользователю могут быть предоставлены права на доступ к внесению записей, относящихся к своей лаборатории, и (или нет) другим лабораториям, с возможностью их изменения, а могут быть установлены права только на просмотр записей, без возможности их изменения.

В лабораторных журналах используются данные методик анализа и контрольных точек, но для этого методики и точки должны быть привязаны к одному наименованию лаборатории в справочнике "Лабораторий". Если записи о контрольных точках и методиках создаются одним пользователем для своих лабораторных журналов, то проблем с привязкой не возникает, так как эта привязка осуществляется автоматически. Если решено использовать сведения о контрольных точках и методиках, созданных пользователем, относящимся к другой лаборатории, то такие записи методик анализа и контрольных точек надо предварительно специально привязать к своей лаборатории (т.е. к лабораторным журналам своей лаборатории), в форме "Справочник лабораторий" на вкладке "Настройка лаборатории".

4.4.7. Работа с лабораторными журналами

Общие сведения о лабораторных журналах. Формы ввода "Лабораторные журналы" предназначены для первичного ввода данных о месте и времени отбора пробы и результатов ее анализа по всем показателям, выполнения необходимых расчетов, связанных с анализом, хранения этих данных и последующего использования при создании документов на основе лабораторных журналов. Каждая форма ввода индивидуально настраивается, однако в

ЛИС для ВЛК создание новых форм журналов не предусмотрено, ниже рассмотрена работа с лабораторным журналом "Контрольные измерения".

Ввод данных в лабораторный журнал. Исходные данные примера № 2 содержатся в таблице 4.7 с результатами анализов контрольных определений ОК ($C_{amm} = 7,6$ мг/дм³). Необходимо эти результаты ввести в лабораторный журнал "Контрольные измерения". Для создания первой записи в журнале следует нажать на кнопку  "Новая запись". В обновившихся полях первой вкладки журнала заполняем поле "Шифр пробы". Далее из выпадающих списков заполняются остальные поля (рис. 4.35) по порядку и вводятся даты, если необходимо. Фамилии сотрудников предварительно должны быть введены в справочнике "Лаборатории".

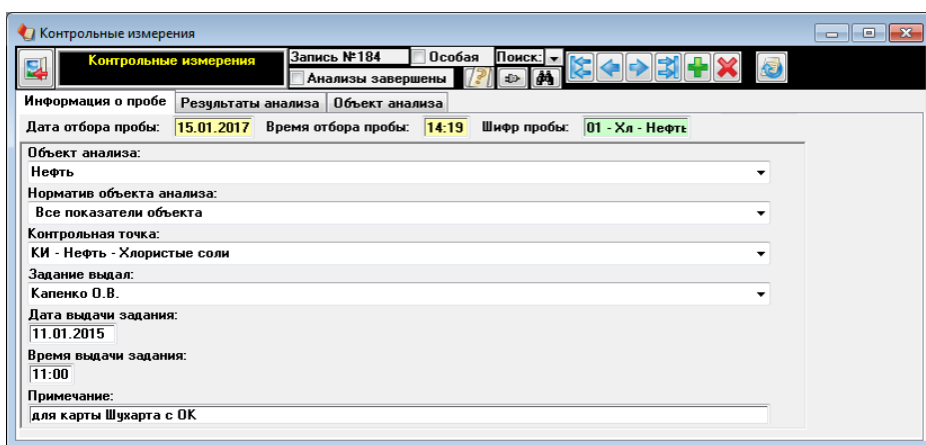


Рис. 4.35. Пример заполнения полей вкладки "Информация о пробе" лабораторного журнала "Контрольные измерения"

Показатель и методика анализа	Результаты	Норма	Исполнитель
1 Хлористые соли	8	= 7,9	Мищенко В.И.
ГОСТ 21534-76	7,8	± 2,1	Примечание:

Рис. 4.36. Запись результата анализа хлористых солей в нефти на вкладке "Результаты анализа" лабораторного журнала "Контрольные измерения"

На второй вкладке журнала вводим результаты параллельных определений первой пробы ($X_1 = 8,0$ и $X_2 = 7,8$) (рис. 4.36) получая результат анализа ($X_{np} = 7,9$) и характеристику погрешности ($\pm 2,1$), при этом автоматически проводится контроль повторяемости по п. 5.11 РМГ 76-2014.

В лабораторных журналах ЛИС существует возможность дублирования текущей записи. При этом можно создать как полную копию текущей записи с теми же результатами анализа или без них, так и копию вкладки "Информация о пробе".

ция о пробе". При дублировании копии вкладки достаточно поменять дату, время отбора пробы, "Шифр пробы" и заменить результаты контрольных определений.

Если существует необходимость сохранения введенных данных, то необходимо установить переключатель "Анализ завершён". При этом следует помнить, что обычному пользователю изменять данные этой записи журнала будет нельзя. Если же у пользователя есть права на изменение данных, и он изменил данные, то они автоматически сохраняются, при этом исходные и обновленные данные могут быть представлены в документах.

Хотя перевод переключателя в положение "Анализ завершён" не влияет на последующую обработку данных и представление результатов в документах, однако, с точки зрения защиты данных, рекомендуется устанавливать его хотя бы для одной записи в серии контрольных процедур по ВЛК.

4.4.8. Журнал "Контрольные процедуры 2.1"

Создание серии. В журнале "Контрольные процедуры 2.1" необходимо первоначально организовать серию контрольных процедур. После создания новой записи вносится наименование серии, выбирается контролируемый объект, показатель и методика анализа, диапазон концентраций использования методики, а также алгоритм контроля. Вносится планируемый период контроля (рис. 4.37).

Рис. 4.37. Организация серии контрольных процедур для контроля точности, прецизионности и повторяемости с помощью карт Шухарта с применением ОК в единицах измеряемых содержаний при анализе хлористых солей в нефти в журнале "Контрольные процедуры 2.1"

Создание первой контрольной процедуры. Далее в нижней части формы "Контрольные процедуры 2.1" создаем первую контрольную процедуру, нажимая мышкой на кнопку "Новая запись", в результате чего в соответствии с установленным алгоритмом в нижней части формы развернется одна или несколько лент для ввода данных по алгоритму. Для рассматриваемого примера две ленты: одна под аттестованное значение ОК, вторая под результат анализа из лабораторного журнала.

В ленту "С" в поле "Значение" вводится "7,60" – аттестованное значение концентрации ОК. В ленту "Х" в поле "Журнал" из выпадающего списка устанавливается журнал – "Контрольные измерения", т.к. результаты примера № 2 введены именно в этом лабораторном журнале. В поле "Запись" из выпадающего списка устанавливаем результат первого контрольного определения, ориентируясь по шифру пробы – "1 Хл с ОК нефть" в колонке "Шифр" (рис. 4.38).

Перменные Результаты Контрольные процедуры № 1 из 1

С Значение: 7.60

Х Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория Запись: 184 Мищенко В.И.
Журнал: Контрольные измерения 01 - Хл - Нефть Нефть - Хлористые соли 7.9

Рис. 4.38. Организация контрольной процедуры № 1 в серии с ОК, ввод аттестованного значения и результата анализа на вкладке "Переменные"

Формирование серии контрольных процедур

Переменная: X Кол-во процедур: 31

Выберите лабораторию: Аккредитованная химическая лаборатория

Выберите журнал: Контрольные измерения

Записи журнала: Выбранные записи журнала:

№	Дата	Время	Шифр
185	21.01...	15:36	02 - Хл - Нефть
186	27.01...	15:36	03 - Хл - Нефть
187	03.02...	15:36	04 - Хл - Нефть
188	12.02...	15:36	05 - Хл - Нефть
189	19.02...	15:36	06 - Хл - Нефть
190	27.02...	15:36	07 - Хл - Нефть
191	04.03...	15:36	08 - Хл - Нефть
192	12.03...	15:36	09 - Хл - Нефть
193	20.03...	15:36	10 - Хл - Нефть
194	29.03...	15:36	11 - Хл - Нефть
195	04.04...	15:36	12 - Хл - Нефть
196	10.04...	15:36	13 - Хл - Нефть
197	17.04...	15:36	14 - Хл - Нефть
198	22.04...	15:36	15 - Хл - Нефть
199	27.04...	15:36	16 - Хл - Нефть
200	05.05...	15:36	17 - Хл - Нефть
201	11.05...	15:36	18 - Хл - Нефть
202	17.05...	15:36	19 - Хл - Нефть
203	26.05...	15:36	20 - Хл - Нефть
204	31.05...	11:36	21 - Хл - Нефть
205	02.06...	15:36	22 - Хл - Нефть
206	06.06...	15:36	23 - Хл - Нефть
207	09.06...	15:36	24 - Хл - Нефть
208	11.06...	15:36	25 - Хл - Нефть
209	14.06...	15:36	26 - Хл - Нефть
210	16.06...	15:36	27 - Хл - Нефть
211	19.06...	15:36	28 - Хл - Нефть
212	21.06...	15:36	29 - Хл - Нефть
213	23.06...	09:36	30 - Хл - Нефть
214	26.06...	12:36	31 - Хл - Нефть
215	30.06...	10:36	32 - Хл - Нефть

Добавить выбранные записи

Всего: 31 Всего: 0

Рис. 4.39. Форма "Формирование серии контрольных процедур" выбор 31-го результата анализа

Создание следующих контрольных процедур. Серия может создаваться двумя способами: а) так как описано выше по одной процедуре с установкой результата анализа в каждую переменную; б) используя форму "Формирование серии контрольных процедур".

Форма "Формирование серии контрольных процедур" используется, если все результаты анализов для серии уже введены в лабораторный журнал. Форма позволяет, после введения обычным образом первой процедуры, создавать по аналогии следующие процедуры, можно сразу всю серию, в данном примере оставшиеся процедуры (31 шт.). Форма открывается кнопкой  "Сформировать серию контрольных процедур". В форме устанавливается количество создаваемых процедур, в окне "Записи журнала" выбираются необходимые записи из лабораторного журнала (по шифру пробы, по дате и др.) (рис. 4.39) и перебрасываются в окно "Выбранные записи журнала".

Число выбранных записей должно быть равно "Кол-во процедур" в поле, расположенным в верхней части формы, только при этом внизу формы появляется кнопка "Готово". После просмотра и корректировки списка выбранных результатов анализа, на их основе создают контрольные процедуры, нажимая кнопку "Готово".

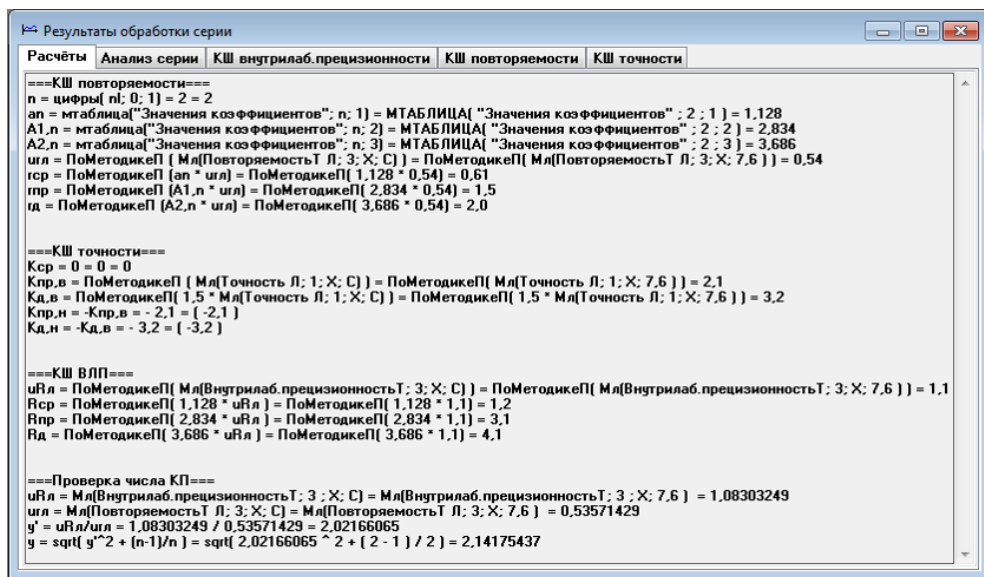


Рис. 4.40. Расчеты значений линий для карт Шухарта, условий и коэффициентов, используемых при расчете минимального числа контрольных процедур, необходимых для оценки показателей качества результатов анализа лаборатории на новый период

Расчеты и представление результатов по серии. После создания всех процедур серии следует нажать кнопку  "Пересчитать все процедуры и вычислить параметры серии", при этом открывается форма "Результаты обработки серии" на вкладке "Расчеты" (рис. 4.40).

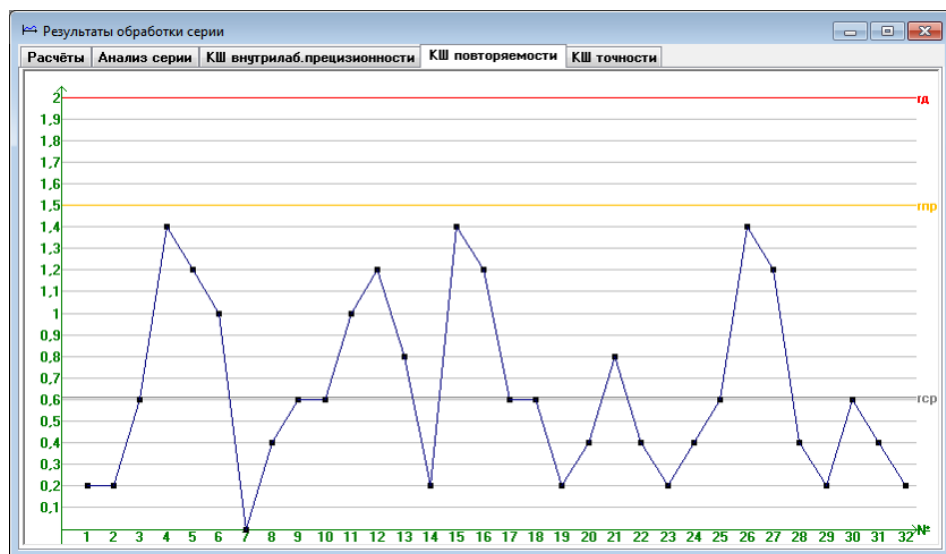


Рис. 4.41 а. Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости

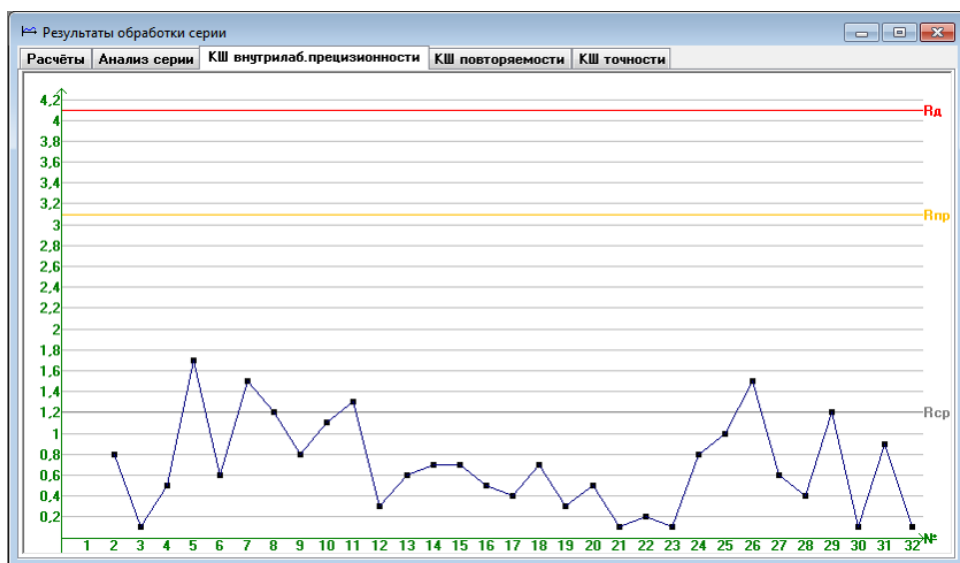


Рис. 4.41 б. Контрольная карта Шухарта для контроля внутрिलाбораторной прецизионности с одной контрольной пробой

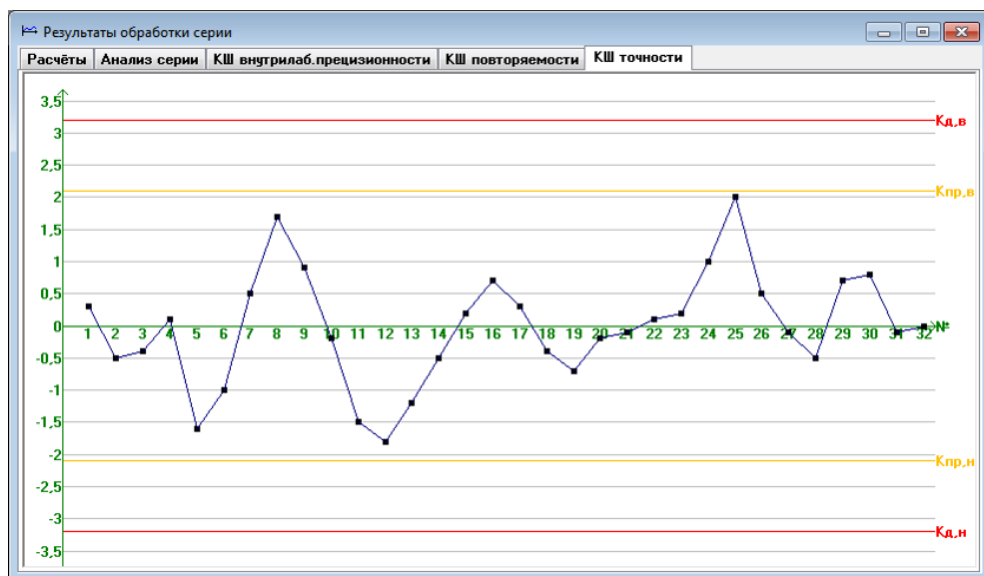


Рис. 4.41 в. Контрольная карта Шухарта для контроля точности с применением ОК при определении хлористых солей в нефти

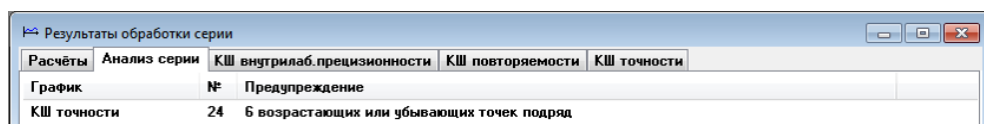


Рис. 4.42. Форма "Результаты обработки серии", вкладка "Анализ серии".
Результаты анализа контрольных карт Шухарта

На вкладках "КШ повторяемости", "КШ внутрилаб.прецизионности", "КШ точности" создаются карты Шухарта по контролю соответствующих показателей качества: рисунки 4.41 а, б, в.

На вкладке "Анализ серии" (рис. 4.42) можно увидеть сообщение о тревожном признаке карты Шухарта, относящемся к 24-й процедуре, которое лаборатория пропустила и среагировала только после 25-й процедуры. В целом лаборатория удерживала повторяемость, внутрилабораторную прецизионность и точность результатов анализа в стабильном (статистически подконтрольном) состоянии.

При закрытии формы "Результаты обработки серии", при необходимости, можно установить переключатель "Готово", чтобы следующий раз не ждать повторного пересчета серии.

Оценка показателей качества результатов анализа на новый период.
При необходимости посмотреть результаты расчетов показателей качества на новый период по данным серии надо нажать на кнопку  "Оценить показатели качества результатов анализа". Открывшаяся форма содержит ряд вкладок, которые приведены на рисунках 4.43 а–д.

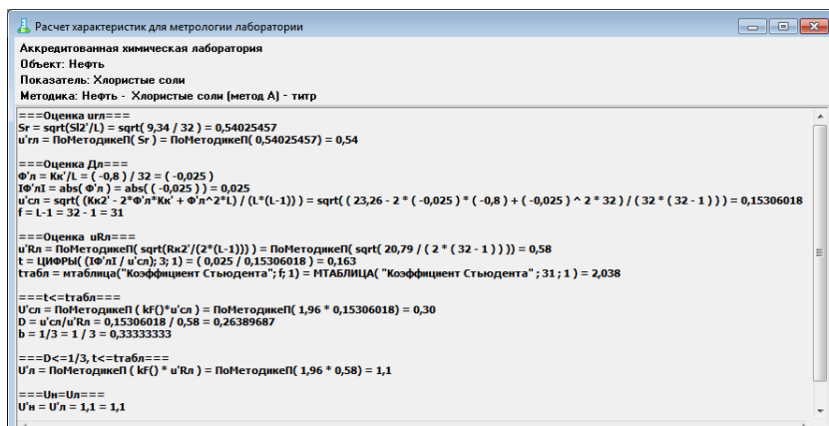


Рис. 4.43 а. Форма "Расчет характеристик для метрологии лаборатории" с расчетами показателей качества на новый период

Внутрилаб.прецизионностьТ		ПовторяемостьТ Л		Точность Л	ПравильностьТ Л
Диапазон	Абс.	%	СКО абс.	СКО, %	
ПовторяемостьТ по методике:					
от: 3	1,5	50	0,53571429	17,85714286	
до: 10	1,5	15	0,53571429	5,35714286	
Вычисленные значения:					
от: 3	1,4958	49,86	0,54	18	
до: 10	1,4958	14,958	0,54	5,4	
Метрология лабораторий:					
от: 3	1,5	50	0,53571429	17,85714286	
до: 10	1,5	15	0,53571429	5,35714286	

Рис. 4.43 б. Форма "Расчет характеристик для метрологии лаборатории" вкладка "ПовторяемостьТ Л" с повторяемостью по методике, повторяемостью вычисленной по экспериментальным данным на новый период, и повторяемостью ранее принятой для результатов анализа

Внутрилаб.прецизионностьТ			ПовторяемостьТ Л		Точность Л		ПравильностьТ Л	
Диапазон	Абс.	%	СКО абс.	СКО, %				
ВоспроизводимостьТ по методике:								
от: 3 до: 10								
Вычисленные значения:								
от: 3	1,6066	53,55333333	0,58	19,33333333				
до: 10	1,6066	16,066	0,58	5,8				
Метрология лабораторий:								
от: 3	3	100	1,08303249	36,1010830				
до: 10	3	30	1,08303249	10,8303249				

Рис. 4.43 в. Форма "Расчет характеристик для метрологии лаборатории" вкладка "Внутрилаб.прецизионностьТ" с внутрилабораторной прецизионностью, вычисленной по экспериментальным данным на новый период, и внутрилабораторной прецизионностью ранее принятой для результатов анализа

Внутрилаб.прецизионностьТ			ПовторяемостьТ Л		Точность Л		ПравильностьТ Л	
Диапазон	Абс.	%	СКО абс.	СКО, %				
ПравильностьТ по методике:								
от: 3 до: 10								
Вычисленные значения:								
от: 7,6	0,3	10	0,15306122	5,10204082				
до: 7,6	0,3	3	0,15306122	1,53061224				
Метрология лабораторий:								
от: 3								
до: 10								

Рис. 4.43 г. Форма "Расчет характеристик для метрологии лаборатории" вкладка "ПравильностьТ Л" с характеристикой систематической погрешности, вычисленной по экспериментальным данным на новый период

Внутрилаб.прецизионностьТ			ПовторяемостьТ Л		Точность Л		ПравильностьТ Л	
Диапазон	Абс.	%	СКО абс.	СКО, %				
Точность по методике:								
от: 3 до: 10								
Вычисленные значения:								
от: 3	1,1	36,66666667	0,56122449	18,70748299				
до: 10	1,1	11	0,56122449	5,6122449				
Метрология лабораторий:								
от: 3	2,1	70	1,07142857	35,7142857				
до: 10	2,1	21	1,07142857	10,7142857				

Рис. 4.43 д. Форма "Расчет характеристик для метрологии лаборатории" вкладка "Точность Л" с характеристикой погрешности, вычисленной по экспериментальным данным на новый период, и характеристикой погрешности, ранее принятой для результатов анализа

Серия показывает, что показатели качества, рассчитанные по экспериментальным данным на новый период: для повторяемости остались на прежнем уровне; для внутрिलाбораторной прецизионности существенно лучше (причем внутрिलाбораторная прецизионность определяется практически только повторяемостью); систематическая составляющая характеристики погрешности довольно существенная, но все-таки не более 1/3 от внутрिलाбораторной прецизионности; поэтому точность (характеристика погрешности) рассчитана только на основе внутрिलाбораторной прецизионности и лучше принятой в лаборатории. В целом лаборатория может принять решение, что на новый период все показатели качества результатов анализа надо оставить прежними.

4.4.9. Создание документа ЛИС

Для представления карты Шухарта в качестве документа лаборатории используем предварительно созданную форму документа "Карта Шухарта погрешности с использованием ОК" (рис. 4.44 а–д.). Формы документов ЛИС соответствуют требованиям нормативных документов, например, РМГ 76-2014 (Приложение Д).

Построение карт Шухарта показывает итоги выполнения основных задач процедуры контроля стабильности результатов анализов: визуальное наблюдение и демонстрацию стабильности получаемых результатов; своевременное принятие мер при возможности нарушения стабильности; расчет и корректировка показателей качества результатов измерений. Комплексный анализ результатов контрольных процедур по нескольким показателям качества дает значительно больше информации о стабильности результатов измерений (химического анализа) в конкретной лаборатории.

Аккредитованная химическая лаборатория										
Контрольные карты Шухарта для контроля точности, внутрिलाбораторной прецизионности и повторяемости с применением образца для контроля										
(в единицах измеряемых содержаний)										
КШ Все с ОК (7,6 мг/дм ³) - Нефть - Хлористые соли - 2017										
Объект	Нефть									
Определяемый показатель	Хлористые соли									
Методика анализа	ГОСТ 21534-76									
Единица измерения	мг/дм ³									
Период заполнения контрольной карты	01.01.2017 - 30.06.2017									
Аттестованное значение образца для контроля	7,60									
Контрольная карта	для контроля повторяемости			для контроля точности			для контроля внутрिलाбораторной прецизионности			
Пределы предупреждения	mp = 1,5			Клр.в = 2,1 Клр.н = -2,1			Rлр = 3,1			
Пределы действия	pd = 2,0			Кд.в = 3,2 Кд.н = -3,2			Rд = 4,1			
Средняя линия	ср = 0,61			Кср = 0			Rср = 1,2			
Номер контрольной процедуры / → (i=1, 32)	Результат контрольного определения		Результат контрольного измерения X	Результат контрольной процедуры			Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или пределу предупреждения			Результаты интерпретации данных контрольных карт, требующие корректирующие действия с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб
	1-го X ₁	2-го X ₂		для контроля повторяемости Kc=X-Xmin	для контроля точности Kc=X-C	для контроля внутрिलाбораторной прецизионности Rk=X-Xmin	при контроле повторяемости	при контроле погрешности	при контроле внутрिलाбораторной прецизионности	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	8,0	7,8	7,9	0,2	0,3					
2	7,0	7,2	7,1	0,2	-0,5	0,8				
3	7,5	6,9	7,2	0,6	-0,4	0,1				
4	7,0	8,4	7,7	1,4	0,1	0,5				
5	6,6	5,4	6,0	1,2	-1,6	1,7				
6	6,1	7,1	6,6	1,0	-1,0	0,6				
7	8,1	8,1	8,1	0,0	0,5	1,5				

Рис. 4.44 а. Документ "Карты Шухарта повторяемости, внутрिलाб. прецизионности, точности с ОК". Заголовок и таблица, стр. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	9,5	9,1	9,3	0,4	1,7	1,2				
9	8,8	8,2	8,5	0,6	0,9	0,8				
10	7,1	7,7	7,4	0,6	-0,2	1,1				
11	6,6	5,6	6,1	1,0	-1,5	1,3				
12	6,4	5,2	5,8	1,2	-1,8	0,3				
13	6,8	6,0	6,4	0,8	-1,2	0,6				
14	7,2	7,0	7,1	0,2	-0,5	0,7				
15	7,1	8,5	7,8	1,4	0,2	0,7				
16	8,9	7,7	8,3	1,2	0,7	0,5				
17	8,2	7,6	7,9	0,6	0,3	0,4				
18	7,5	6,9	7,2	0,6	-0,4	0,7				
19	7,0	6,8	6,9	0,2	-0,7	0,3				
20	7,2	7,6	7,4	0,4	-0,2	0,5				
21	7,1	7,9	7,5	0,8	-0,1	0,1				
22	7,5	7,9	7,7	0,4	0,1	0,2				
23	7,9	7,7	7,8	0,2	0,2	0,1				
24	8,4	8,8	8,6	0,4	1,0	0,8				На карте по контролю точности 5 возрастающих или убывающих точек подряд
25	9,9	9,3	9,6	0,6	2,0	1,0				
26	8,8	7,4	8,1	1,4	0,5	1,5				
27	8,1	6,9	7,5	1,2	-0,1	0,6				
28	7,3	6,9	7,1	0,4	-0,5	0,4				
29	8,2	8,4	8,3	0,2	0,7	1,2				
30	8,7	8,1	8,4	0,6	0,8	0,1				
31	7,3	7,7	7,5	0,4	-0,1	0,9				
32	7,7	7,5	7,6	0,2	0,0	0,1				

Рис. 4.44 б. Документ "Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, точности с ОК". Заголовок и таблица, стр. 2



Рис. 4.44 в. Документ "Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности, точности с ОК". КШ повторяемости, стр. 3



Рис. 4.44 г. Документ "Карты Шухарта повторяемости, внутрिलाб. прецизионности, точности с ОК". КШ точности, стр. 4

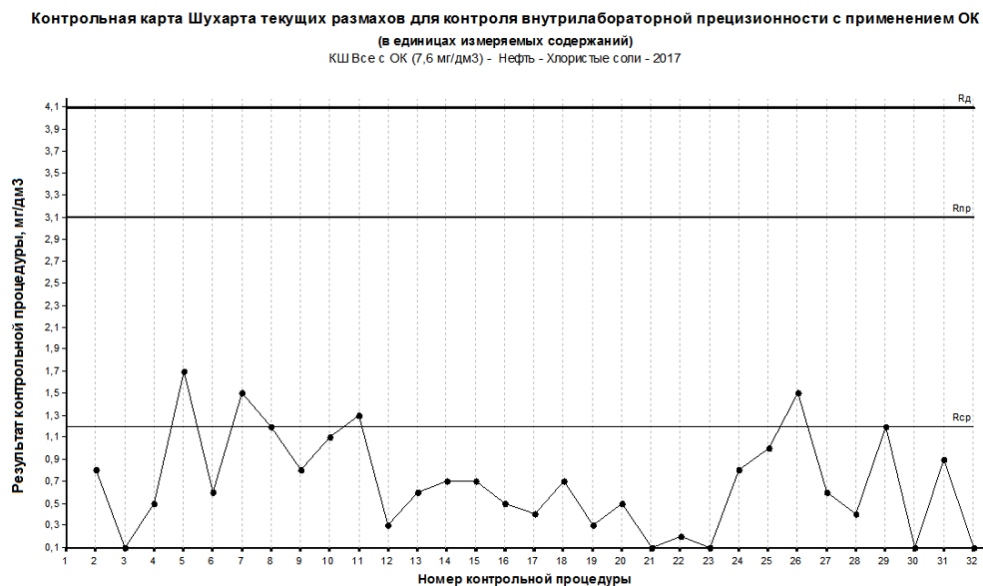


Рис. 4.44 д. Документ "Карты Шухарта повторяемости, внутрिलाб. прецизионности, точности с ОК". КШ внутрिलाбораторной прецизионности, стр. 5

4.5. Контроль точности с применением метода разбавления совместно с методом добавок. Пример № 3

Данный пример с алгоритмом контроля стабильности результатов с применением метода разбавления совместно с методом добавок" приводится для того, чтобы ознакомить с особенностями создания в ЛИС более сложного алгоритма контроля, у которого контрольная процедура содержит три результата анализа и две константы (коэффициент разбавления и значение добавки).

4.5.1. Исходные данные

Методика анализа – ПНД Ф 14.1:2.50-96 (2011) не характеризуется систематической составляющей характеристики погрешности, но у лаборатории появились опасения, что у них может быть такая составляющая. Лаборатория систематически осуществляет оперативный контроль точности с использованием алгоритма с добавкой, но он не дает возможность выявить систематическую составляющую. Чтоб развеять или подтвердить эти опасения была выполнена серия контрольных процедур для контроля точности с использованием алгоритма разбавления с добавкой. В таблице 4.8 представлены установленные расчетами и принятые (оформленные протоколом) показатели качества результатов анализа в конкретной лаборатории для выбранного поддиапазона концентраций компонента (железо общее). Выбран алгоритм в относительных величинах, т.к. у методики расширенная неопределенность постоянна в поддиапазоне в относительных процентах.

Таблица 4.8. Принятые показатели качества результатов анализа для поддиапазона

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости, $r_{отн}$, % отн.	Расширенная относительная неопределенность, $\pm U_{л,отн}$, % отн.
Св. 0,5 до 5,0	11	12

Результаты контрольных определений (мг/дм³) рабочих, разбавленных и разбавленных с введенной добавкой проб, которые приведены в таблице 4.9, получали во втором полугодии 2016 г.; использовали коэффициент разбавления пробы $R = 2$, значение добавки $C_0 = 1,5$ мг/дм³. Для приготовления добавки используется стандартный образец ГСО 7835-2000 состава раствора ионов – железа (III) с аттестованной концентрацией 1,00 г/дм³. Все результаты находятся в поддиапазоне измерений от 0,5 до 5,0 мг/дм³.

Результаты анализа рабочей пробы ($X_{пр}$) вводятся в "Рабочий лабораторный журнал", результаты контрольных измерений разбавленной пробы (X_p) и разбавленной пробы с добавкой (X_{pd}) – в лабораторный журнал "Контрольные измерения".

Таблица 4.9. Результаты анализов в серии контрольных процедур для контроля точности по алгоритму с применением метода разбавления пробы совместно с методом добавок

№	Результаты анализа		
	Рабочей пробы	Разбавленной пробы	Разбавленной пробы с добавкой
	X_{np} , мг/дм ³	X_p , мг/дм ³	X_{pd} , мг/дм ³
1	3,36	1,78	3,38
2	2,75	1,33	2,91
3	3,03	1,45	2,94
4	2,44	1,55	2,99
5	3,08	1,56	2,98
6	3,12	1,37	3,33
7	3,17	1,89	3,07
8	3,43	1,49	3,11
9	3,59	1,77	3,14
10	3,55	1,56	3,16
11	3,78	1,51	3,09
12	2,99	1,49	2,99
13	3,03	1,52	2,88
14	3,06	1,54	2,57
15	2,86	1,63	2,49
16	2,97	1,61	2,91
17	3,04	1,73	3,02
18	3,02	1,68	3,23
19	3,09	1,57	3,14
20	2,98	1,46	3,05

4.5.2. Создание записи для серии контрольных процедур

В журнале "Контрольные процедуры 2.1" создается новая запись, дается название серии, например, "КШ разб+доб (отн) – СВ – Железо – ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 (2011) – 2 полугодие 2016" (рис. 4.45), заполняются поля, в том числе поля контролируемого поддиапазона методики анализа. Создается первая контрольная процедура в серии – рис. 4.46, пока без заполнения полей. После этого необходимо перейти к вводу результатов анализа в лабораторные журналы.

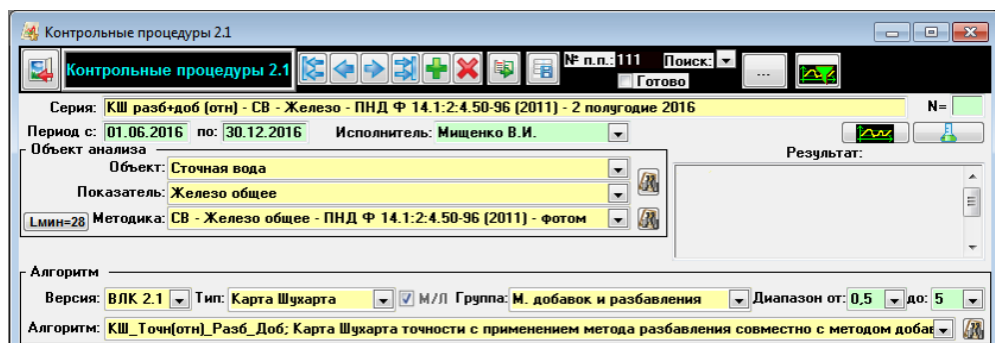


Рис. 4.45. Серия контрольных процедур для контроля точности содержания железа общего с применением метода разбавления рабочей пробы совместно с методом добавок

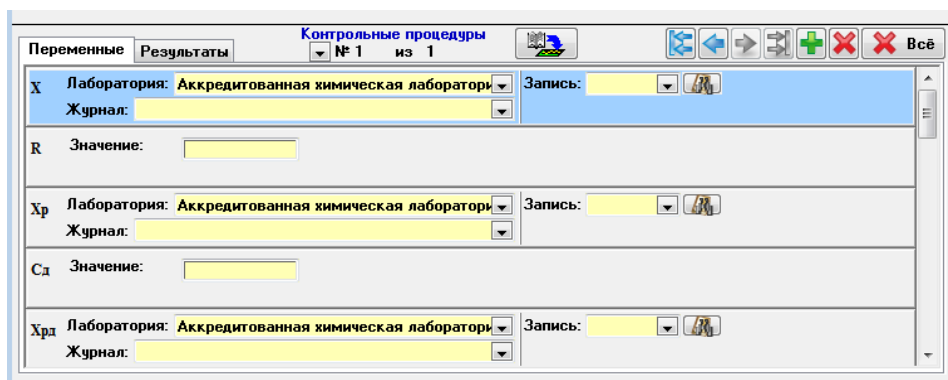


Рис. 4.46. Первый этап создания первой контрольной процедуры в серии с алгоритмом с применением метода разбавления рабочей пробы совместно с методом добавок

4.5.3. Ввод данных в лабораторные журналы и формирование контрольных процедур

Результаты анализов железа общего в рабочей пробе вносятся в "Рабочий лабораторный журнал". Результаты анализов разбавленной пробы и разбавленной пробы с добавкой вносятся в лабораторный журнал "Контрольные измерения". После ввода всех результатов измерений в лабораторные журналы эти результаты переносятся в журнал "Контрольные процедуры 2.1", для окончательного формирования первой контрольной процедуры необходимо ввести значение степени разбавления ($R = 2$) и значение величины добавки ($C_d = 1,5$). На рисунке 4.47 показана последняя в серии заполненная контрольная процедура. На рисунке 4.48 карта Шухарта по контролю точности результатов.

Переменные		Результаты		Контрольные процедуры № 20 из 20		Всё	
X	Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория	Журнал: Рабочий лабораторный журнал	Запись: 252	Мищенко В.И.	СВ - Железо общее - ПН	2,98	
R	Значение: 2						
X _p	Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория	Журнал: Контрольные измерения	Запись: 235	Мищенко В.И.	СВ - Железо общее - ПН	1,46	
C _d	Значение: 1,5						
X _{pд}	Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория	Журнал: Контрольные измерения	Запись: 255	Мищенко В.И.	СВ - Железо общее - ПН	3,05	

Рис. 4.47. Заполнение контрольной процедуры в журнале "Контрольные процедуры 2.1" для алгоритма "Карта Шухарта точности с применением метода разбавления совместно с методом добавки (в ед. изм. сод.)"

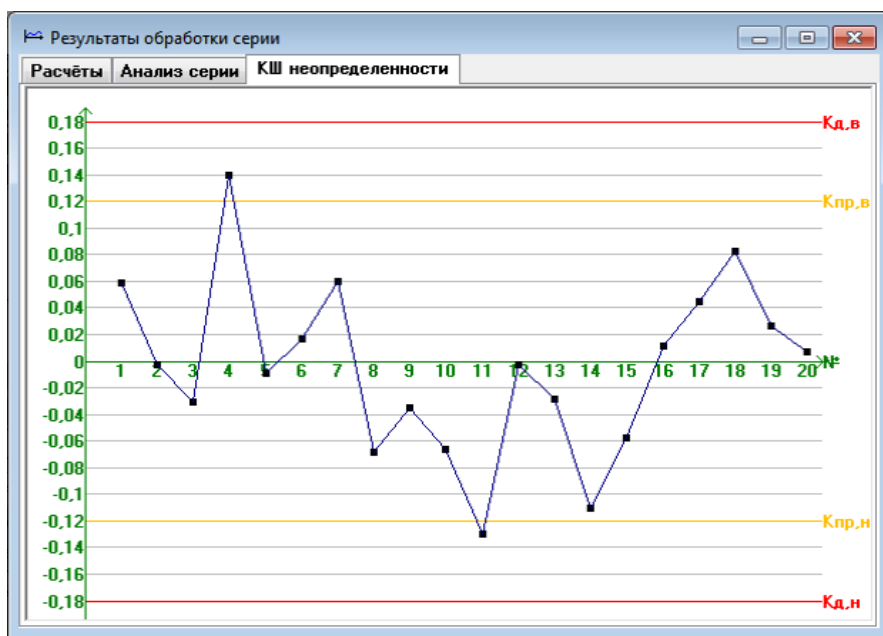


Рис. 4.48. Карта Шухарта по контролю точности результатов анализа методом разбавления с добавкой

Визуальное рассмотрение построенной контрольной карты на рисунке 4.48 говорит о стабильности получаемых результатов анализа. На карте нет ситуаций, показывающих возможное появление систематической составляющей погрешности (девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии; шесть возрастающих или убывающих точек подряд). В целом, можно утверждать, что систематической составляющей характеристики погрешности результатов анализа нет. Но подозрения о ее наличии имели ос-

нования, т.к. существуют ситуации, показывающие возможное появление систематической составляющей погрешности (восемь точек подряд находятся ниже средней линии; пять возрастающих точек подряд) на рассмотренной карте Шухарта. В целом, можно сделать вывод о том, результаты стабильны и методика находится в контролируемом состоянии. Однако при планировании построения карты на следующий период надо обратить особое внимание на систематическую составляющую погрешности.

4.6. Оценка экономической эффективности ЛИС "Химик-аналитик" для внутрилабораторного контроля

Рассмотрим эффективность (как экономию рабочего времени сотрудников) внедрения ЛИС "Химик-аналитик" с функциональным блоком ВЛК 2.1 на примере одной из лабораторий.

При оценке эффективности необходимо знать структуру затрат времени при оформлении серий результатов анализа контрольных процедур в лаборатории "в ручную" (с использованием калькулятора) на бумажном листе и с использованием блока ВЛК 2.1 ЛИС "Химик-аналитик". Результаты расчета затрат времени для трех основных типов серий из 30 процедур сведены в таблицу 4.10. При выполнении расчетов не учитывалось время на ввод результатов параллельных определений и их обработку, предполагалось, что эта операция одинакова по времени для бумажных и электронных журналов. Кроме того, предполагалось, что в серии результатов контрольных процедур реализуется только один алгоритм контроля, т.е. строится только одна карта Шухарта для контроля точности в относительных или абсолютных величинах.

Безусловно данные, приведенные в таблице, усредненные, и характеризуются значительной неопределенностью, которая зависит как от индивидуальных способностей конкретного человека, от числа точек на карте, так и загруженности локальной вычислительной сети, в которой функционирует ЛИС. Тем не менее, их можно взять за основу для расчетов эффективности ЛИС, используемой для целей внутрилабораторного контроля. Если раньше на формирование серии из 30 процедур и анализ графиков контрольной карты Шухарта точности сотрудники лаборатории тратили примерно 30–60 минут, то с использованием ЛИС – 20–30 минут, т.е. экономия времени на одной карте Шухарта составляет 10–20 минут в зависимости от группы алгоритма: с одним результатом анализа в контрольной процедуре (с ОК), с двумя (с добавкой, с разбавлением, с контрольной методикой), с тремя (с разбавлением и добавкой).

За год экономия рабочего времени может составить:

- $100 \text{ методик} * 4 \text{ карты} / \text{год} * 10 \text{ мин} / 60 \text{ мин} / \text{час} / 8 \text{ час} / \text{день} = 8 \text{ дней};$
- $150 \text{ методик} * 12 \text{ карт} / \text{год} * 20 \text{ мин} / 60 \text{ мин} / \text{час} / 8 \text{ час} / \text{день} = 75 \text{ рабочих дней}.$

Таблица 4.10. Затраты времени на оформление одной карты Шухарта из 30 контрольных процедур (КП) "вручную" и с использованием ЛИС

При ручном построении карт		С использованием ЛИС	
На одну КП	На серию	На одну КП	На серию
Метод с ОК			
Экономия времени на серию $32-21 = 11$ мин			
0,5 мин проверка приемлемости результатов анализа, расчет результата K_k , K и их сравнение 0,5 мин – нанесение точки и анализ графика	2 мин – расчет линий КШ и построение графика, его анализ Всего $(0,5+0,5)*30+2 = 32$ мин	0,2 мин – проверка приемлемости результатов анализа и вставка в контрольную процедуру. 0,5 мин – нанесение точки, пересчет графика и его анализ.	Затрат нет, они входят в нанесение точки Всего $(0,2+0,5)*30 = 21$ мин
Метод с добавкой			
Экономия времени на серию $39,5-27 = 12,5$ мин			
0,5 мин = $(0,25 \text{ мин} * 2 \text{ шт.})$ – проверка приемлемости двух результатов анализа 0,25 мин расчет результата K_k , K и их сравнение 0,5 мин – нанесение точки и анализ графика	2 мин – расчет линий КШ и построение графика, его анализ Всего $(0,5+0,25+0,5)*30+2 = 39,5$ мин	0,4 мин = $0,2+0,2$ – проверка приемлемости двух результатов анализа и вставка в контрольную процедуру 0,5 мин – нанесение точки, пересчет графика и его анализ	Затрат нет, они входят в нанесение точки Всего $(0,2+0,2+0,5)*30 = 27$ мин

Продолжение таблицы 4.10

Метод с разбавлением и добавкой Экономия на серию 54,5–33 = 21,5 мин			
0,75 мин = (0,25 мин * 3 шт.) – проверка приемлемости трех результатов анализа	2 мин – расчет линий КШ и построение графика, его анализ	0,6 мин = (0,2 мин * 3 шт.) – проверка приемлемости трех результатов анализа и вставка в контрольную процедуру	Затрат нет, они входят в нанесение точки
0,5 мин расчет результата K_k , K и их сравнение		0,5 мин – нанесение точки, пересчет графика и его анализ	
0,5 мин – нанесение точки и анализ графика	Всего (0,75+0,5+0,5)*30+ +2 = 54,5 мин		Всего (0,6+0,5)*30 = = 33 мин

Таким образом, использования ЛИС приводит к увеличению производительности труда, эффективность ее использования будет возрастать при увеличении элементов внутрилабораторного контроля.

В заключении можно остановиться на следующем моменте, расчеты, приведенные в таблице, выполнены из предположения, что характеристика погрешности постоянна в поддиапазоне. Если характеристика погрешности (или любой другой показатель качества результатов анализа) не постоянна в поддиапазоне, то расчеты резко усложняются. В этом случае для каждой контрольной процедуры необходимо рассчитывать индивидуальный норматив контроля (корень квадратный из суммы квадратов погрешностей), причем, значения характеристик погрешностей необходимо каждый раз надо пересчитывать. Использование ЛИС "Химик-аналитик" в этом случае позволяет увеличить экономию времени многократно [57].

Глава 5

ДЕТАЛЬНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРИМЕРОВ ПО АЛГОРИТМАМ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

Эта часть книги задумана как детальные методические рекомендации по разным вопросам, возникающим при начальном знакомстве с алгоритмами ВЛК, с работой ЛИС "Химик-аналитик", у сотрудников испытательных лабораторий, не проходивших обучение по ВЛК. Поэтому с этой частью книги можно знакомиться прямо, не заглядывая в предыдущие. В разделе описано все то, с чем сталкиваются сотрудники лабораторий при практической реализации этих алгоритмов (на примере алгоритма с добавкой), без обращения к другим разделам книги, в которых эти же вопросы также затронуты. Несмотря на заявленный справочный характер раздела, описание алгоритмов, условий и особенностей их применения приводится довольно подробно, чтобы было ясно даже при первом чтении этого раздела. Безусловно, попытка описать все подробно, усложняет поиск и понимание конкретного вопроса, ответ на который ищет читатель в данный момент, поэтому рекомендуем ориентироваться на оглавление раздела.

ВЛК является частью системы менеджмента качества (СМК) в лаборатории. Получение неудовлетворительного результата при оперативном контроле, выявление тревожного признака на картах Шухарта должно сопровождаться поощрением сотрудника, который обнаружил такое отклонение, так как это – предотвращение или снижение вероятности выдачи протокола с недостоверным результатом анализа.

5.1. Общие положения ВЛК

5.1.1. Взаимосвязь оперативного контроля и контроля стабильности

Оперативный контроль процедуры анализа выполняется исполнителем анализа по согласованному плану или в особых случаях (внеплановый). Цель оперативного контроля – экспериментальное обоснование готовности методики анализа (и лаборанта) к выполнению текущих анализов. Гарантия готовности методики простирается на плановый период (смена, сутки, неделя, месяц) или на партию проб.

Контроль стабильности результатов анализа организуется сотрудником, ответственным в лаборатории за ВЛК. Цель контроля стабильности – экспериментальное обоснование достоверности результатов (будущих, получае-

мых, выполненных) представление доказательств того, что методика находится в подконтрольном состоянии.

Несмотря на различие целей между оперативным контролем и контролем стабильности, у них много общего в экспериментальном плане, поэтому должна быть их преемственность. С этой точки зрения различают плановый и внеплановый оперативный контроль. Внеплановый контроль проводят после ремонта оборудования, смены партии реактивов, выхода сотрудника из отпуска и другим особым случаям, которые характеризуются повышенным риском получения неудовлетворительного результата анализа. Плановый оперативный контроль проводится систематически (ежедневно, определенное количество раз в месяц) и эти результаты, как правило, включаются в контроль стабильности: карты Шухарта, выборочный статистический контроль по альтернативному признаку. Таким образом, если лаборант по какой-то методике систематически выполнял оперативный контроль, то эти же данные лабораторией могут быть представлены в виде карты Шухарта. Вместе с тем в эту же карту Шухарта могут быть внесены результаты внеплановых контрольных процедур, которые выполнены по заданию сотрудника, ответственного за ВЛК в лаборатории, в том числе результаты по шифрованным пробам.

Однако между требованиями к результатам оперативного контроля и требованиями к результатам анализа для контроля стабильности могут быть противоречия. Оперативный контроль – это единичная процедура, которая может быть не связана с конкретными поддиапазонами методики. В то же время результаты анализа для построения карт Шухарта, как правило, должны относиться к определенному поддиапазону, за исключением карт в приведенных величинах.

5.1.2. Планирование процедур оперативного контроля

Процедуры оперативного контроля могут выполняться в плановом порядке или вне плана, по требованию. Периодичность выполнения процедур оперативного контроля прямо часто не определена ни методиках, ни в РМГ – это должна определить сама лаборатория. Лаборатория должна самостоятельно выбрать их периодичность для каждой методики, ориентируясь на рекомендации, изложенные в таблице 5 РМГ 76-2014 (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Рекомендуемое число контрольных процедур за месяц

Число анализируемых рабочих проб за месяц	Число контрольных процедур, не менее	Число анализируемых рабочих проб за месяц	Число контрольных процедур, не менее
Не более 10	2	От 101 до 200	10
От 11 до 20	3	От 201 до 500	12
От 21 до 50	4	Св. 500	15
От 51 до 100	7	–	–

Частота контрольных процедур может быть увеличена для начинающих лаборантов, для проблемных методик анализа. При этом учитывают экономический аспект: стоимость анализа, длительность его выполнения, загруженность исполнителей и оборудования. Частота выполнения процедур оперативного контроля согласуется с количеством процедур необходимых для последующих целей ВЛК: для подтверждения стабильности результатов анализа, для построения карт Шухарта, для расчетов показателей качества результатов анализа на новый период.

5.1.3. Планирование процедур для построения карт Шухарта

При организации контроля стабильности результатов анализа по конкретной методике (и по определенному поддиапазону методики) с использованием карт Шухарта необходимо учесть число плановых контрольных процедур в рамках оперативного контроля, выполняемых за месяц, и календарным периодом контроля, на который распространяется действие утвержденных показателей качества. При этом учитывают экономический аспект выполнения анализов, а так же степень надежности выполнения анализов по данной методике и их важность для предприятия.

Частота выполнения контрольных процедур для контроля стабильности определяется с использованием таблицы 5 РМГ 76-2014. Календарный период выбирают в диапазоне от месяца до года, число процедур от 20 до 50. Если предполагается расчет показателей качества результатов анализа на новый период, то число плановых процедур должно быть не менее, чем минимальное число процедур необходимых для расчета показателей ($L_{мин}$) для данной методики (см. п. 5.1.4.). При расчете показателей качества на новый период не учитываются точки, вышедшие за предел действия. Хотя в ЛИС "Химик-аналитик" такие процедуры автоматически исключаются из расчетов, но использовать такие серии, по возможности, не рекомендуется для расчетов показателей качества, т.к. выходы за предел действия (если они не случайные), говорят о нестабильности работы с этой методикой анализа в лаборатории. Процедуру выполнения анализа по такой методике необходимо доработать, стабилизировать, только потом следует рассчитывать показатели качества.

Карты Шухарта в единицах определяемых содержаний и относительных величинах строятся каждая отдельно для одного поддиапазона применимости методики анализа. Карта в приведенных величинах может строиться в нескольких поддиапазонах сразу, например, одна для всей области применимости методики анализа.

Для построения карты Шухарта в одном поддиапазоне можно использовать результаты контрольных анализов оперативного контроля, которые не выходят за пределы поддиапазона. Если результат анализа, входившего в контрольную процедуру оперативного контроля, выходит за поддиапазон, то какой результат не может быть включен в контрольную процедуру для построения карты Шухарта. Поэтому не каждая плановая контрольная процедура, выполненная для целей оперативного контроля, может быть использована

для построения конкретной карты Шухарта. Величина добавки (разбавления) в одной серии контрольных процедур обычно одинакова, но это не обязательно, она может быть разная, если значения концентраций рабочих проб колеблются, отбираются из разных мест отбора проб.

Контрольная карта, включающая в себя результаты, выходящие за пределы поддиапазона, может строиться, но она должна строиться на два или более диапазонов в приведенных величинах. Карты в приведенных величинах, как правило, не пользуются успехом у лабораторий, т.к. включают в себя массу расчетов, провести, которые вручную трудоемко. При использовании ЛИС "Химик-аналитик" время, затрачиваемое на построение карты Шухарта в приведенных величинах, такое же, как и в других величинах. Единственно, что в этом случае нельзя рассчитать показатели качества на следующий период, но это требуется реже, и для их расчета можно построить отдельную карту строго для одного поддиапазона применимости методики анализа. Но даже при построении карты Шухарта в нескольких поддиапазонах результаты анализа можно использовать только те, которые попадают в поддиапазоны, установленные при создании конкретной карты Шухарта.

Если рабочая проба стабильна по анализируемому показателю, то она может быть отобрана в количестве достаточном (5–50 литров) для выполнения анализов в течение всего периода контроля. В этом случае величина добавки (степень разбавления) может быть также одинакова. Контроль точности, может быть совмещен с контролем внутрилабораторной прецизионности с использованием одной пробы (текущие расхождения). Если рабочая проба не стабильна, то для каждой контрольной процедуры должна отбираться свежая рабочая проба. В этом случае не всегда возможно использовать одну и ту же величину добавки, ее приходится каждый раз пересчитывать и корректировать. Если одновременно при этом организуется и контроль внутрилабораторной прецизионности, то объем (масса) отбираемой рабочей пробы должен учитывать повторные определения для контроля внутрилабораторной прецизионности.

С точки зрения расчета показателей качества на новый период следует учитывать, что только контрольные карты в единицах измеряемых содержаний и в относительных величинах, построенные для одного определенного поддиапазона концентраций, могут использоваться для расчета показателей качества результатов анализа лаборатории на новый период. Контрольные карты в приведенных величинах предназначены для контроля стабильности результатов анализа в нескольких, разных поддиапазонах, а поэтому не предназначены для расчета показателей качества результатов анализа на новый период. Таким образом, если в конце контрольного периода предполагается расчет показателей качества результатов лаборатории на новый период, то карта Шухарта должна быть отнесена к определенному поддиапазону, и строиться в относительных процентах или в единицах измеряемых содержаний (в абсолютных единицах). Последний выбор должен быть согласован с методикой анализа: если в поддиапазоне методики постоянство показателя

качества в относительных процентах, то и алгоритм должен быть выбран в относительных величинах, если в поддиапазоне методики постоянство показателя качества в единицах измеряемых содержаний, то алгоритм должен быть выбран в абсолютных единицах.

Если показатели качества методики непостоянны, например, изменяются линейно или по какой-то другой формуле, то рассчитать показатели качества результатов лаборатории на новый период по формулам РМГ 76-2014 не получится. В этом случае надо планировать алгоритмы в абсолютных или относительных величинах и получить несколько значений показателей качества результатов лаборатории в одном поддиапазоне концентраций аналита. Полученные данные надо сравнить с показателями качества методики анализа и, если они не хуже, то преобразовать в вид зависимости показателей от концентрации, аналогичный приведенному в методике, но можно представить и в другом виде, например, в виде постоянных значений в поддиапазоне.

Если при построении карты Шухарта расчет показателей качества результатов лаборатории на новый период не предполагается, то рекомендуются карты Шухарта в приведенных величинах. Расчеты при их использовании значительно сложнее, то при использовании ЛИС, это не важно, так все алгоритмы в ней уже созданы, а расчеты автоматизированы. Карты в приведенных величинах экономичны для методик с несколькими поддиапазонами показателей качества, т.к. контрольные процедуры, с содержащими результаты анализа из разных поддиапазонов включаются в одну карту Шухарта.

Для расчета показателей качества результатов анализа на новый период следует учитывать, что карты точности могут быть: с одним показателем (характеристика погрешности (неопределенность)), с двумя показателями (внутрिलाбораторная прецизионность и характеристика погрешности) и тремя показателями (повторяемость, внутрिलाбораторная прецизионность и характеристика погрешности) качества результатов анализа. Однако, если надо рассчитать только характеристику погрешности результатов анализа на новый период, то использование карты Шухарта только по точности, может привести к ошибке расчета.

Карта Шухарта по точности с одним показателем (характеристикой погрешности) строится в ЛИС одним графиком и выполняется расчет характеристики погрешности на новый период по этим данным. Необходимое значение внутрिलाбораторной прецизионности для расчета характеристики погрешности на новый период берется из справочника методик анализа ЛИС. Поэтому для расчета характеристики погрешности с использованием алгоритма только точности, значение внутрिलाбораторной прецизионности в справочнике методик должно быть предварительно рассчитано и обновлено для нового периода. Если его не обновить, то будет использовано старое значение внутрिलाбораторной прецизионности для расчета нового значения характеристики погрешности результатов лаборатории, что будет ошибкой. Поэтому для расчета характеристики погрешности на новый период лучше пользоваться алгоритмом с двумя показателями: точности и внутрिलाбора-

торной прецизионностью – в этом случае значение прецизионности берется не из справочника методик анализа, а из экспериментальных данных. ЛИС дает сравнение рассчитанных значений с ранее установленными значениями показателей качества результатов лаборатории и со значениями показателей из методики анализа. Можно пользоваться карта Шухарта с тремя показателями (характеристикой погрешности, внутрилабораторной прецизионностью и повторяемостью) в таких алгоритмах все расчеты новый период выполняются экспериментальным данным.

5.1.4. Расчет минимального числа процедур, необходимых для оценки показателей качества результатов анализа на новый период

В общем случае число контрольных процедур (точек) на законченной карте Шухарта прямо не ограничивается и колеблется от минимальных 15 (меньше просто смотреть нечего) до максимальных 50–60 (большее количество точек на листе обычного формата начинает сливаться). Но для расчета показателей качества на новый период по каждому показателю существуют вполне определенные требования (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 п. 6.3, РМГ 76-2014 приложения И и К). Минимальное число контрольных процедур может быть найдено по таблицам или по формулам.

При нахождении $L_{мин}$ по таблицам И.2 – И.3 надо:

- определиться со значением неопределенности, принять $A = 0,33$, эта величина рекомендована в п.Б.3.2.1. РМГ 76-2014,
- если число определений по методике равно единице ($n = 1$), то пользоваться специальной колонкой в таблицах И.2 и И.3,
- если число параллельных определений по методике $n = 2$ или более, то определить γ , и определиться с колонкой для γ и n в таблице,
- в соответствующем столбце находим значение 0,33 (или близкое к нему) и по найденной строке в первой колонке "L" – находим искомое число минимальных контрольных процедур для достоверного расчета показателей качества на новый период.

Формулы для расчета минимального планового рекомендуемого числа контрольных процедур – $L_{мин}$, в серии.

Расчет $L_{мин}$ ЛИС "Химик-аналитик" проводится на основе преобразованных формул п. 6.3 ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. В расчетах используется величина γ , которая равна

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{R,л}}{\sigma_r}\right)^2 + \frac{n-1}{n}},$$

где n – число параллельных определений при выполнении анализов (плановое из справочника методик анализа или фактическое из лабораторного журнала); $\sigma_{R,л}$ – СКО воспроизводимости методики анализа или СКО внутрилабораторной прецизионности результатов анализа; σ_r – СКО повторяемости методики анализа (результатов анализа).

Минимальное число контрольных процедур при расчете повторяемости – $L_{пов}$ – определяется по формуле:

$$L_{пов} = \frac{1,96^2 n (\gamma^2 - 1) + 1}{A^2 \gamma^2 n},$$

где A – значение неопределенности оценок, задаваемое равным 0,33.

Минимальное число контрольных процедур при расчете внутрिलाбораторной прецизионности – $L_{прец}$ – определяется по формуле:

$$L_{прец} = \frac{\frac{A^2}{1,96^2} 2\gamma^4 n^2 + n - 1 + [1 + n(\gamma^2 - 1)]^2 + \sqrt{\left[\frac{A^2}{1,96^2} 2\gamma^4 n^2 + n - 1 + [1 + n(\gamma^2 - 1)]^2 \right]^2 - 4 \frac{A^2}{1,96^2} 2\gamma^4 n^2 (n - 1)}}{\frac{A^2}{1,96^2} 4\gamma^4 n^2}.$$

Минимальное число контрольных процедур при расчете правильности, так же характеристики погрешности (неопределенности) – $L_{погр}$ – определяется по формуле:

$$L_{погр} = \frac{1,96^2 n (\gamma^2 - 1) + 1}{A^2 \gamma^2 n}.$$

Минимальное число контрольных процедур в серии ЛИС считает автоматически в двух местах: а) предварительно плановое число на основе данных из справочника методик анализа, до формирования серии контрольных процедур в ЛИС; б) рекомендуемое число при расчете конкретной серии процедур на основе данных по этой серии (с учетом фактического числа параллельных определений в лабораторном журнале).

5.1.5. Расчет показателей точности результатов анализа на новый период

При расчете показателей точности результатов анализа на новый период по РМГ 76-2014 предварительно рассчитывается стандартная неопределенность внутрिलाбораторной прецизионности $u'_{R,л}$ (или СКО внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа $\sigma'_{R,л}$) и стандартная неопределенность смещения $u'_{\theta,л}$ (или СКО неисключенной систематической погрешности $\sigma'_{с,л}$) результатов анализа по экспериментальным данным. Затем проводятся проверка условий (сравнение рассчитанного значения критерия Стюдента t с табличным $t_{табл}(f)$), после которых возможны следующие варианты расчета показателей точности.

1. Если $t \leq t_{табл}(f)$ и $u'_{\theta,л} > (1/3)u'_{R,л}$ ($\sigma'_{с,л} > (1/3)\sigma'_{R,л}$), то расширенную неопределенность результатов анализа на новый период считают по формуле (Л.11) РМГ 76-2014:

$$U'_л = 2 \sqrt{u'^2_{R,л} + u'^2_{\theta,л}}$$

или рассчитывают характеристику погрешности результатов анализа на новый период по формуле (46) РМГ 76-2014:

$$\Delta'_л = 2 \sqrt{\sigma'^2_{R,л} + \sigma'^2_{с,л}} = 2\sigma'_{\Delta,л}.$$

Примечание

Коэффициент "2", стоящий перед корнем, – для неопределенности он всегда постоянен, а при расчете характеристики погрешности в РМГ 76-2014 он принимает значения "2" и "1,96". Значение "1,96" коэффициент принимает при расчете характеристики погрешности результатов анализа на новый период (формулы (Б.21 – Б.23), что исходит, по-видимому, к РМГ 61-2010, в котором расчет характеристики погрешности всегда с "1,96". Однако при расчете характеристики погрешности результатов анализа на новый период при построении карт Шухарта в РМГ 76-2014 рекомендуется значение "2" (формулы (46), (47)). Вместе с тем после формулы (46) есть отсылка к РМГ 61-2010, в котором используется коэффициент "1,96". Кроме того, в примерах приведенных в приложении Д, в расчетах характеристики погрешности на новый период используется значение "1,96" (формулы Д.20, Д.39, Д.47). Следовательно, в практической деятельности лаборатории следует считать, что коэффициент "2" – это округленный коэффициент "1,96".

2. Если $t \leq t_{\text{табл}}(f)$ и $\sigma'_{c,l} \leq (1/3) \sigma'_{R,l}$, то для расчета характеристики погрешности можно воспользоваться упрощенной формулой по п. 6.3.3.10, примечание 2, по которому $\sigma'_{\Delta l} = \sigma'_{R,l}$, т.е.

$$\Delta'_l = 2 \sigma'_{R,l},$$

Но для расчета неопределенности такое не предусмотрено, для нее всегда используется формула (Л.11) РМГ 76-2014.

3. Если $t > t_{\text{табл}}(f)$, т.е. при значимости смещения на фоне случайного разброса, то расчет характеристики погрешности ведет к несимметричным показателям качества. Это допускалось РМГ 76-2004, но по РМГ 76-2014 несимметричные показатели качества не допускаются. По РМГ 76-2014, если $t > t_{\text{табл}}(f)$, то рекомендуется формула (Б.23)

$$\Delta'_l = \max\{|\theta'_l - 1,96\sigma'_{\Delta l}|, |\theta'_l + 1,96\sigma'_{\Delta l}|\},$$

по которой рассчитывается сумма и разность, из них в качестве характеристики погрешности принимается максимальная абсолютная величина.

Для расширенной неопределенности, используется формула (Л.12) РМГ 76-2014:

$$U'_l = 2 \sqrt{u'^2_{R,l} + \theta'^2_l + u'^2_{\theta,l}}.$$

Результаты расчета расширенной неопределенности (характеристики погрешности) на новый период ($U'_l, \pm \Delta'_l$) сравниваются со значениями из методики анализа ($U, \pm \Delta$) и предыдущими величинами точности результатов анализа период ($U_l, \pm \Delta_l$) и делаются выводы. По результатам сравнения определяют, будет или нет, лаборатория менять действующее значение показателя точности на новое. Если решено менять значение точности на следующий период контроля, то его определяют как промежуточную, округленную величину между рассчитанным значением и предыдущим. Однако таких изменений не рекомендуется делать часто, лучше, если у лаборатории будут много-

летние стабильные показатели качества результатов анализа, достоверные и надежные.

Если результаты расчета дали значения больше чем, указаны в методике, или рассчиталась $\sigma'_{с,л} > (1 / 3) \sigma'_{R,л}$, в то время как до этого такого не было, то это говорит о том, что процедура выполнения анализов по данной методике в лаборатории сильно отклоняется от требований, которым ранее она соответствовала, необходимо срочно разобраться с причинами отклонений.

Показатели качества на новый период существенно ниже, чем даны в нормативном документе на методику анализа, могут быть установлены только по рекомендациям руководства предприятия, если это требует политика предприятия, учитывающая положение предприятия на конкурентном поле. Но такие решения должны приниматься только при полной уверенности лаборатории в их поддержании, например, после многократного успешного участия в межлабораторных сравнительных исследованиях.

В некоторых лабораториях, несмотря на успешность внутрिलाбораторного контроля результатов анализа, не считают нужным свои результаты анализа снабжать неопределенностью лучше, чем указана в методике. Т.е. в протоколах неопределенность у результата анализа из методики, а рассчитанные показатели качества своих результатов анализа только для внутрिलाбораторного контроля (ЛИС "Химик-аналитик" позволяет реализовывать такие требования).

5.1.6. Тревожные признаки контрольных карт для контроля точности

- а) **Одна точка вышла за предел действия.** Процесс использования методики приостанавливают, выясняют причины грубого выброса и устраняют их. Проводят внеплановый оперативный контроль для доказательства, что причины выхода за предел действия устранены, возвращают методику анализа в работу. Контрольная процедура, содержащая точку за пределом действия, исключается из расчетов показателей качества на новый период.
- б) **Девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии.** Такой признак однозначно следует интерпретировать как наличие неопределенности смещения (систематической погрешности) результатов анализа. Следует проверить, характеризуется ли процедура анализа правильностью (смещением) в нормативном документе на методику. Если такое смещение известно и незначительно, то на него можно не обращать внимания. Если неизвестно, то следует задуматься над причинами его появления и путями устранения. Если сдвиг значителен, то при расчете показателей качества на новый период это приведет к включению неопределенности смещения в расширенную неопределенность. Если последний вариант не предусмотрен методикой анализа, то это говорит о серьезном нарушении условий процедуры анализа, которые надо устранять.
- в) **Шесть возрастающих или убывающих точек подряд.** Тревожиться в этом случае следует только при значительной разнице между первой и

последней точками. Но в любом случае это говорит о наличии каких-то процессов, постоянно влияющих на процедуру выполнения анализов, может быть весьма серьезных, например: дрейф нуля прибора, нестабильности рабочей пробы, если один ее объем используется на весь контролируемый период.

- г) **Четыре одинаковых точки подряд.** Этот тревожный признак говорит не о статистических, а об организационных проблемах. Например, "загрубление" результатов анализа для методик с областью применимости в несколько порядков, у которых округление результата анализа рекомендовано "столько-то знаков после запятой", что приводит при низких концентрациях определяемого аналита к грубому округлению, выливающемуся в то, что результат контрольной процедуры может быть равен только двум величинам: или нулю или пределу предупреждения. Четыре одинаковые точки могут возникнуть из-за грубого нарушения процедур выполнения анализов или их документирования, например, копирование одной и той же записи результатов анализа в электронном лабораторном журнале без последующей их корректировки.
- д) **Две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения.** Не останавливая использование методики, следует срочно выяснить, не связано ли это с нарушением процедуры выполнения анализов, провести внеплановый оперативный контроль.
- е) **Четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения.** Если точки лежат по разные стороны нулевой линии, то такой тревожный признак может говорить о несоблюдении условий проведения анализов, о небрежности в выполнении анализов. Если все точки находятся по одну сторону нулевой линии, то это говорит о появлении нового фактора обеспечивающего сильное смещение результатов анализа, следует задуматься над причинами его появления и путями устранения. Следует проанализировать, не связаны ли эти отклонения с разными исполнителями или разными приборами. При расчете показателей качества на новый период эта последовательность может привести к включению неопределенности смещения в расширенную неопределенность.
- ж) **Восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии, и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.** Тревожный признак говорит о существенном не соблюдении условий проведения анализов, о небрежности в выполнении анализов.

5.2. Алгоритм с применением метода добавок. Общая характеристика. Оперативный контроль

5.2.1. Общая характеристика алгоритма

Алгоритм внутрिलाбораторного контроля качества результатов химического анализа с применением метода добавок по РМГ 76-2014 ("введено – найдено") заключается в выполнении анализа рабочей пробы и пробы с добавкой с дальнейшей обработкой полученных результатов. Для целей оперативного контроля процедуры анализа исполнителем (лаборантом) анализа выполняется отдельная контрольная процедура. Для целей контроля стабильности результатов анализа выполняется серия контрольных процедур под руководством ответственного за качество результатов анализа в лаборатории.

Алгоритм проведения контроля с методом добавок характеризуется средней трудоемкостью выполнения анализа и расчетов, малым расходом реактивов, учитывает матрицу рабочей пробы. Этот алгоритм широко используется химиками для контроля своих результатов в практике испытательных и исследовательских лабораторий.

Вместе с тем метод с использованием добавок позволяет выявить только случайную составляющую расширенной неопределенности, поэтому его рекомендуют в тех случаях, когда для методики экспериментально установлена незначимость неопределенности смещения на фоне внутрिलाбораторной прецизионности. Об этом может быть сказано в нормативном документе на методику, выявлено при внедрении методики в лаборатории или в процессе длительной эксплуатации методики в лаборатории. Для контроля в процессе эксплуатации методики, как случайной составляющей расширенной неопределенности, так и неопределенности смещения, необходимо использовать другие методы, например, метод с ОК, метод с применением добавок в сочетании с разбавлением, с контрольной методикой. При работе с методиками, использующими градуировочные характеристики, для выявления некоторых видов смещения или доказательства его отсутствия могут быть использованы результаты построения градуировочных графиков и контроль их стабильности.

5.2.2. Описание процедуры выполнения оперативного контроля с использованием алгоритма с применением метода добавок, когда проба и добавка являются растворами

Планирование

В день выполнения процедуры оперативного контроля объем отобранной рабочей пробы должен быть в два раза больше, чем при обычном анализе. В качестве рабочей пробы может быть использована стабильная проба из большой емкости на 10–50 литров, отбираемая по мере необходимости.

Рабочая проба анализируется с проверкой приемлемости результатов анализа по ГОСТ 5725-2002, результат заносится в рабочий лабораторный журнал обычным образом. Но лаборатория может рассматривать рабочую пробу как исходную контрольную пробу без добавки, такая проба должна регистрироваться журнале контрольных проб, с контролем повторяемости по РМГ 76-2014.

Анализ рабочей пробы и пробы с добавкой рекомендуется проводить в условиях повторяемости. В связи с тем, что на расчет добавки и приготовление пробы с добавкой надо время и значение результата анализа пробы без добавки, то рекомендуется перед проведением процедуры оперативного контроля выполнить анализ рабочей пробы в рамках графика аналитического контроля. Полученный результат рабочей пробы рекомендуется рассматривать как предварительный результат, используемый для расчета величины добавки. А затем повторить анализ рабочей пробы и анализ пробы с добавкой в условиях повторяемости.

Рекомендуется, чтобы оба результата (без добавки и с добавкой) были в одном поддиапазоне применимости методики анализа. Однако для целей оперативного контроля нет оснований исключать результаты проб с добавкой, вышедшие за границы поддиапазона или за верхнюю границу области использования методики, если методикой анализа это допускается.

Приготовление пробы с добавкой

Расчет величины добавки аналита (компонента). Добавку определяемого компонента в пробу рекомендуется вводить на наиболее раннем этапе выполнения анализа, лучше ввести добавку в рабочую пробу, до взятия от нее аликвот. Для расчета добавки аналита необходимо определиться с объемом пробы, в который будет вводиться добавка, она должна обеспечить отбор по меньшей мере двух аликвот и, при необходимости, двух резервных аликвот. Например, объем пробы может быть равен нужному числу аликвот плюс объем добавки. Величина добавки берется на основе рекомендаций методики анализа. Если там нет указаний, то минимальная величина добавки (C_d) в единицах измеряемых содержаний может быть рассчитана по РМГ 76-2014.

Таблица 5.2. Рекомендуемые значения добавки в зависимости от показателя точности результатов анализа

Показатель точности результатов анализа, Δ_r , % отн.	Значение добавки, w , % от содержания компонента в рабочей пробе, не менее
10	22
20	50
30	86
40	130
50	200

Предварительно по таблице 3 РМГ 76-2014 для методик с постоянными показателями качества в относительных величинах находим значение, вели-

чину, полученную по данным таблицы 5.2, надо перевести в величину добавки в единицах измеряемых содержаний.

Для методик, в которых показатели качества заданы непостоянными в относительных величинах, следует провести расчет для минимальной планируемой величины добавки компонента по формуле (10) РМГ 76-2014

$$C_d > U_{л,пр} + U_{л,д},$$

где $U_{л,пр}$ – расширенная неопределенность результата рабочей пробы, в единицах измеряемых содержаний; $U_{л,д}$ – расширенная неопределенность результата пробы с задаваемой (расчетной, предполагаемой) величиной добавки, в единицах измеряемых содержаний.

В частном случае оба значения неопределенности могут быть равны, если результат рабочей пробы и пробы с добавкой находятся в одном поддиапазоне для методики с постоянной абсолютной неопределенностью в поддиапазоне.

Описанные расчеты определяют требования к минимальному значению добавки в единицах измеряемых содержаний, фактически она может быть больше, но w больше 200 % не рекомендуется.

Расчет объема раствора добавки. Объем раствора добавки ($V_{доб}$, см³), вводимый в объем рабочей пробы ($V_{пр}$, см³) без добавки, не должен вносить существенный вклад в неопределенность результата пробы с добавкой. Объем добавки оценивают, используя Приложение Е РМГ 76-2014, по формуле

$$V_d = \frac{V_{пр} \frac{w}{100}}{\frac{C_{доб}}{C_{пр}} - \left(\frac{w}{100} + 1 \right)},$$

где w – величина добавки в процентах относительных от содержания аналита в рабочей пробе;

$C_{пр}$ ($X_{пр}$) – концентрация аналита (компонента) в рабочей пробе, например, мг/дм³;

$C_{доб}$ – концентрация аналита в растворе, используемом для внесения добавки, в тех же единицах, что концентрация рабочей пробы.

При этом следует учитывать наличие исходных реактивов для приготовления добавки (реактивы, специализированные ГСО), необходимости приготовления раствора нужной концентрации, объем рабочей пробы, необходимость корректировки величины добавки на основе выбранной мерной посуды. Необходима также проверка расчетной величины пробы с добавкой на соответствие области применимости методики анализа. При необходимости необходима повторная итерация расчетов объема раствора добавки.

Проба с добавкой компонента анализируется как контрольная пробы (контроль повторяемости по РМГ 76-2014), результат заносится в лабораторный журнал обычным образом. Форма журнала рекомендуется Приложением Ж4 РМГ 76-2014.

Обработка результатов анализа контрольной процедуры

Результат контрольной процедуры (K_k) рассчитывается вычитанием из значения концентрации компонента (аналита) в пробе с добавкой результата концентрации компонента в исходной пробе и величины добавки определяемого компонента по формуле:

$$K_k = X_d - X_{np} - C_d,$$

где X_d – результат контрольного определения концентрации компонента в пробе с известной добавкой, вычисленный как среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r ;

X_{np} – результат контрольного определения концентрации компонента в рабочей пробе без добавки, вычисленный как среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости r ;

C_d – величина добавки определяемого компонента в рабочую пробу, в тех же единицах измерения.

Результат контрольной процедуры по модулю $|K_k|$ должен быть не более значения норматива оперативного контроля – K , который рассчитывается по формуле

$$K = \sqrt{U_{Xd}^2 + U_{Xnp}^2},$$

где U_{Xd} и U_{Xnp} – значения расширенной неопределенности результатов анализа, установленные в лаборатории на текущий период, соответствующие концентрации компонента в пробе с добавкой и в пробе без добавки компонента соответственно. Если значения одинаковы, то $K = 1,41U_{np}$.

Результат контрольной процедуры считается удовлетворительным, если $|K_k| \leq K$.

Действия после получения результата контроля. Если $|K_k| > K$ (результат контрольный процедуры неудовлетворительный), то процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия, приостанавливают выполнение анализов по данной методике, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам. После устранения причин неудовлетворительных результатов и успешном подтверждении адекватности процедуры выполнения методики анализа (повторным успешным выполнением процедуры оперативного контроля), методика считается действующей.

Результаты оперативного контроля лаборант вносит в свой журнал (форма журнала по приложению Ж.4 РМГ 76-2014). Все результаты оперативного контроля, обсуждаются с сотрудником, ответственным за качество результатов анализов лаборатории, последний визирует каждую страницу журнала.

Рекомендации по использованию алгоритма в особых условиях

Если у методики анализа расширенная неопределенность более 50 %, то метод с добавкой не рекомендуется использовать. Не рекомендуется величина добавки компонента более 200 % от содержания в пробе без добавки.

Если результаты анализа рабочих проб всегда близки к верхней границе области применимости методики, то результат анализа пробы с добавкой может выйти за верхнюю границу области применимости методики.

- а) Такой результат нельзя включать в контрольную процедуру, если методикой (лабораторией) не допускаются результаты выше верхней границы, следует использовать другие алгоритмы, например, метод разбавления или метод разбавления совместно с методом добавок.
- б) Если методикой (лабораторией) разрешается выполнение анализов выше области применимости методики без разбавления пробы. В этом случае при расчете норматива контроля значение расширенной неопределенности для пробы с добавкой принимается равным значению расширенной неопределенности в относительных процентах на верхней границе области применимости методики.
- в) Если методикой разрешается выполнение анализов выше области применимости методики только с разбавлением пробы, то результат разбавленной пробы должен находиться в области применимости методики. При расчете норматива контроля значение расширенной неопределенности пробы с добавкой принимается равным значению расширенной неопределенности в относительных процентах, определенным для разбавленной пробы.

Если в рабочей пробе нет анализируемого компонента (результат анализа ниже области использования методики), то лаборатория может руководствоваться следующими вариантами.

- а) Если у рабочих проб содержание определяемого компонента гарантированно не превышает нижней границы области применимости методики, то по примечанию к пункту 5.7.1.1 РМГ 76-2014 можно рекомендовать рабочую пробу с добавкой рассматривать как образец для контроля с аттестованным значением равным C_0 . Т.е. организовывать внутрिलाбораторный контроль по алгоритму с ОК. Переход от алгоритма с добавкой к алгоритму с ОК лаборатория должна документально оформить и утвердить.
- б) Если контролирующие/инспектирующие органы требуют, чтобы алгоритм ВЛК, указанный в НД на методику, остался, то тогда рекомендуется в рабочую пробу вводить добавку до уровня чуть выше $X_{мин}$ и такой образец рассматривать как "пробу без добавки", в которую потом ввести еще собственно добавку, в соответствии алгоритмом рекомендованным методикой.

5.2.3. Пример выполнения оперативного контроля процедуры анализа по алгоритму с применением метода добавок. Питьевая вода, добавка на основе ГСО в виде раствора

Методика характеризуется следующими показателями качества результатов анализа (табл. 5.3).

Таблица 5.3. Показатели качества методики анализа

Поддиапазон, мг/дм ³	Стандартная неопределенность повторяемости, u_r , мг/дм ³	Относительная расширенная неопределенность, U_d , %
от 1 до 4	7	20

Планирование отбора рабочей пробы в количестве достаточном для проведения контрольных процедур. Если аликвота пробы, например, равна 50 см³, и необходимо выполнить два параллельных определения, то объем рабочей пробы основной – 100 см³, для резервной пробы еще 100 см³, всего не менее 200 см³. В день выполнения оперативного контроля объем отобранной пробы должен быть в два раза больше – 400 см³. Этот объем предварительно распределяем следующим образом: 100 см³ на рабочую пробу по графику аналитического контроля лаборатории (для получения предварительного результата анализа), для контрольных измерений: 100 + 100 см³ (на рабочую пробу и пробу с добавкой) и 100 см³ резервируется.

Оперативный контроль проводится по алгоритму с использованием метода добавок, описанному в РМГ 76-2014, п. 5.7.

Анализ рабочей пробы по плану графика аналитического контроля лаборатории

Анализ рабочей пробы выполняется по плану графика аналитического контроля лаборатории в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, полученный результат необходим для расчета добавки. Результаты двух параллельных определений рабочей пробы заносим в "Рабочий лабораторный журнал", например: $X_{пр1} = 1,48$ мг/дм³ и $X_{пр2} = 1,23$ мг/дм³.

Проверка приемлемости результата рабочей пробы. Разность между параллельными равна:

$$r_k = (X_{пр,макс} - X_{пр,мин}) = (1,48 - 1,23) = 0,25.$$

Расчет предела повторяемости – r . В методике приведена стандартная неопределенность (СКО) повторяемости $u_r = 7$ % отн., для диапазона от 1 до 4 мг/дм³, коэффициент охвата ($f_{(n)}$) по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 для двух параллельных – 2,8. Рассчитываем предел повторяемости для среднего результата анализа, он равен нормативу повторяемости:

$$r = CR_{0,95(2)} = 0,01 * u_r * f_{(n)} * X_{np} = 0,01 * 7 * 2,8 * 1,36 = 0,27 \text{ мг/дм}^3.$$

Проводим сравнение разности ($r_k = 0,25$) и норматива ($r = 0,27$):

$|0,25| < 0,27$, таким образом $r_k \leq r$, следовательно, результат анализа рабочей пробы приемлем.

Результат контрольного измерения рабочей пробы

$$X_{\text{пр}} = (X_{\text{пр1}} + X_{\text{пр2}}) / 2 = (1,48 + 1,23) / 2 = 1,36 \text{ мг/дм}^3.$$

Внимание. Если рабочая проба стабильна на весь период контроля, и хранится в большой емкости в лаборатории (значение показателя известно из предыдущих измерений), то все выше приведенное выполняется один раз при первом анализе, а затем результат используется без его экспериментального определения.

Предварительный расчет величины добавки. Минимальная величина добавки по РМГ 76 может быть определена следующим образом.

Предварительно по таблице 3 из РМГ 76-2014. Для методик с постоянством показателя точности в относительных величинах равным 20 % значение добавки (w) должно быть не менее 50 % отн., т.е. не менее $1,36 * 0,5 = 0,68 \text{ мг/дм}^3$.

Уточняющий расчет минимальную величину добавки, по п. 5.7.1.2, по формуле (10)

$$C_{\text{д}} > \Delta X_{\text{пр}} + \Delta X_{\text{д}};$$

$$C_{\text{д, мин}} \geq 0,01 * 20 * 1,36 + 0,01 * 20 * 2,72 \geq 0,272 + 0,544 \geq 0,82 \text{ мг/дм}^3.$$

Исходя из двух оценок, принимаем, что минимальная величина добавки должна быть ограничена большим значением $0,82 \text{ мг/дм}^3$, что составляет в относительных процентах $w = 100 * C_{\text{д, мин}} / X_{\text{пр}} = 100 * 0,82 / 1,36 = 60 \%$. Предварительную величину добавки принимаем больше за 30 – 40 %, чтобы обеспечить себе возможность ее снижать или увеличивать. Например, принимаем предварительное значение добавки равное 100 %, т.е. $C_{\text{д, предв}} = 1,36$, а $X_{\text{д, предв}} = 1,36 + 1,36 = 2,72 \text{ мг/дм}^3$. Предварительное расчетное значения пробы с добавкой равное $2,72 \text{ мг/дм}^3$ проверяем на нахождение в одном поддиапазоне с результатом рабочей пробы от 1 до 4 мг/дм^3 – расчетное значение пробы с добавкой лежит в том же поддиапазоне методики анализа.

Расчет объема раствора добавки

Вводить (дозировать) добавку в виде мг/дм^3 , мы не можем. Необходимо определить какой объем раствора добавки необходимо добавить к 100 см^3 раствора рабочей пробы с концентрацией $X_{\text{пр}}$, чтобы получить пробу с добавкой равной $w = 100 \%$. Чтобы рассчитать объем раствора с добавкой, надо задаться концентрацией раствора ($C_{\text{доб.}} = C_{\text{амм}}$), на основе которого будем приготавливать пробу с добавкой. Минимальная концентрация раствора добавки может быть определена по формуле на основе формулы (Е.1) из приложения Е РМГ 76-2014.

$$C_{\text{доб.}} > X_{\text{пр}} \left(\frac{w}{100} + 1 \right) = 1,36 (100 / 100 + 1) = 2,72 \text{ мг/дм}^3.$$

Оптимальная концентрация добавки должна быть примерно в 10–100 выше, чем у рабочего раствора. Исходим из раствора ГСО с $C_{\text{амм}} = 1 \text{ мг/см}^3 =$

$= 1000 \text{ мг/дм}^3$, разбавляем его в десять раз. Для этого вводим пипеткой 10 см^3 раствора ГСО в 100 см^3 мерную колбу и доводим дистиллированной водой до метки. Для объема рабочей пробы в $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$, в котором содержится $0,136 \text{ мг}$, надо ввести $w = 100 \%$ добавку (т.е. $0,136 \text{ мг}$ аналита) и учесть суммарный объем раствора. Для расчета объема раствора добавки (V_d), вводимого в рабочую пробу, учитывающего объемы рабочей пробы и раствора для введения добавки, используем формулу Е.2 из РМГ 76 2014.

$$V_d = \frac{V_{\text{пр}} \frac{w}{100}}{\frac{C_{\text{доб}}}{X_{\text{пр}}} - \left(\frac{w}{100} + 1\right)} = \frac{100 \frac{100}{100}}{\frac{100}{1,36} - \left(\frac{100}{100} + 1\right)} = 1,39 \text{ см}^3.$$

Заносим в таблицу 5.4 исходные предварительные и фактические данные.

Такой объем ($1,39 \text{ см}^3$) точно отмерить пипеткой затруднительно, поэтому следует взять более удобный для дозирования объем – $1,4 \text{ см}^3$ (можно $1,5$ или $1,0 \text{ см}^3$). Например, принимаем за окончательный вариант дозирования пипеткой с одной меткой $V_d = 1,0 \text{ см}^3 = 0,001 \text{ дм}^3$, то масса добавки будет равна $m_d = 0,1 \text{ мг}$. Это даст расчетную концентрацию в пробе:

$$X_{\text{д,расч}} = \frac{m_{\text{пр}} + m_d}{V_{\text{пр}} + V_d} = \frac{0,136 + 0,10}{0,100 + 0,001} = 2,34 \text{ мг/дм}^3,$$

откуда величина добавки будет равна $C_d = X_{\text{д,расч}} - X_{\text{пр}} = 2,34 - 1,36 = 0,98 \text{ мг/дм}^3$. Проверяем уменьшенную величину добавки ($0,98$) на соответствие по минимальной величине добавки ($C_{\text{д,мин}} = 0,82 \text{ мг/дм}^3$), $C_d = 0,98 \text{ мг/дм}^3 > C_{\text{д,мин}} = 0,82 \text{ мг/дм}^3$, поэтому принимаем эту величину добавки за окончательную $C_d = 0,98 \text{ мг/дм}^3$.

Можно рекомендовать проведенные расчеты представить в виде таблицы 5.4, приведенной ниже.

Внимание. Если рабочая проба стабильна на весь период контроля, и храниться в большой емкости в лаборатории, то все выше приведенное выполняется только первый раз, затем используется повторно без изменений.

Приготовление пробы с добавкой

В колбу (необязательно мерную) добавляем 100 см^3 рабочей пробы и добавляем 1 см^3 аттестованного раствора, перемешиваем, отбираем две аликваты по 50 см^3 на анализ.

Результаты анализа проб по алгоритму с применением метода добавок

Результаты параллельных определений рабочей пробы без добавки: $X_{\text{пр1}} = 1,47 \text{ мг/дм}^3$ и $X_{\text{пр2}} = 1,24 \text{ мг/дм}^3$.

Предварительно определяем $X_{\text{ср,пр}} = (1,47 + 1,24) / 2 = 1,36 \text{ мг/дм}^3$.

Контроль повторяемости пробы без добавки: рассчитываем разность между параллельными:

$$r_k = (X_{\text{пр,макс}} - X_{\text{пр,мин}}) = (1,47 - 1,24) = 0,23 \text{ мг/дм}^3.$$

Таблица 5.4. Данные, определяемые в процессе выполнения оперативного контроля по алгоритму с добавкой

<i>Выходные данные</i>	
Объем аликвоты, $V_{a,пр}$	50 см ³
Объем рабочей пробы, $V_{пр}$	100 см ³ = 0,100 дм ³
Концентрация аналита в рабочей пробе, $X_{пр} = C_{пр}$	1,36 мг/дм ³
Масса аналита в рабочей пробе, $m_{пр}$	0,136 мг/100 см ³
Минимальная рекомендуемая величина добавки, $C_{д,мин}$	0,82 мг/дм ³
<i>Предварительные расчетные данные</i>	
Предварительно принятая величина добавки, $w_{пред}$, в %	100 %
Предварительно принятая величина добавки, $X_{д,пред}$, в мг/дм ³	1,36 мг/дм ³
ГСО с аттестованным значением, $C_{ГСО}$	1 мг/см ³
Концентрация аттестованного раствора для использования в качестве добавки, $C_{атт} = C_{доб}$	100 мг/дм ³
Предварительно рассчитанный объем раствора добавки, $V_{д,предв}$	1,39 см ³
<i>Окончательные принятые расчетные данные</i>	
Концентрация раствора добавки, $C_{атт} = C_{доб}$	100 мг/дм ³
Величина объема добавки, $V_{д}$	0,001 дм ³
Масса добавки в 1 см ³ аттестованного раствора, $m_{д}$	0,10 мг
Величина добавки $C_{д}$	0,98 мг/дм ³
Расчетное значение пробы с добавкой, $X_{д,расч}$	2,34 мг/дм ³

Расчет предел повторяемости по формуле (27) РМГ 76-2014:

$$r = Q(P, n) * \sigma_r = 0,01 * u_r * Q(P, n) * X_{пр} = 0,01 * 7 * 2,77 * 1,36 = 0,26 \text{ мг/дм}^3.$$

Проводим сравнение разности ($r_k = 0,23$) и предела ($r = 0,26$): $|0,23| < 0,26$, таким образом $r_k \leq r$, следовательно, результат анализа рабочей пробы приемлем.

Результат контрольного измерения рабочей пробы без добавки принимаем:

$$X_{пр} = (X_{пр1} + X_{пр2}) / 2 = (1,48 + 1,23) / 2 = 1,36 \text{ мг/дм}^3.$$

Результаты параллельных определений пробы с добавкой: $X_{д1} = 2,33$ и $X_{д2} = 2,55 \text{ мг/дм}^3$.

Предварительно определяем $X_{ср,д} = (2,55 + 2,33) / 2 = 2,44 \text{ мг/дм}^3$.

Контроль повторяемости – рассчитываем разность между параллельными:

$$r_k = X_{д, макс} - X_{д, мин} = 2,55 - 2,33 = 0,22 \text{ мг/дм}^3,$$

и предел повторяемости

$$\begin{aligned} r &= Q(P, n) * \sigma_r = 0,01 * u_r * Q(P, n) * X_{np} = \\ &= 0,01 * 7 * 2,77 * 2,44 = 0,47 \text{ мг/дм}^3. \end{aligned}$$

Проводим сравнение разности ($r_k = 0,22$) и предела ($r = 0,47$):

$|0,22| < 0,47$, таким образом $r_k \leq r$, следовательно, контроль повторяемости удовлетворительный.

Результат контрольного измерения пробы с добавкой принимаем равным:

$$X_0 = (2,55 + 2,33) / 2 = 2,44 \text{ мг/дм}^3.$$

Результаты двух параллельных определений рабочей пробы без добавки и пробы с добавкой заносим в лабораторный журнал для контрольных проб.

Обработка результатов анализа контрольной процедуры

Рассчитываем результат контрольной процедуры K_k по формуле (11) РМГ 76-2014:

$$K_k = X_0 - X_{np} - C_0 = 2,44 - 1,36 - 0,98 = 0,10 \text{ мг/дм}^3.$$

Рассчитываем норматив контроля K по формуле (12) РМГ 76-2014:

$$\begin{aligned} K &= \sqrt{\Delta X_{д}^2 + \Delta X_{np}^2} = \sqrt{(0,01 * U_{л} * X_0)^2 + (0,01 * U_{л} * X_{np})^2} = \\ &= \sqrt{(0,01 * 20 * 2,44)^2 + (0,01 * 20 * 1,36)^2} = 0,56 \text{ мг/дм}^3. \end{aligned}$$

Решающее правило контроля: сравниваем результат контрольной процедуры ($|0,10|$) и норматив контроля ($0,56$): $|0,10| < 0,56$, следовательно $|K_k| \leq K$, а результат оперативного контроля процедуры анализа – удовлетворительный.

Действия после получения результата контроля

Так как по результатам оперативного контроля процедура выполнения анализа в лаборатории удовлетворительная, то можно продолжать эксплуатацию методики.

5.2.4. Особенности приготовления пробы с твердой добавкой реактива

Концентрация анализируемого компонента ГСО или аттестованного раствора должна быть в несколько раз (10 – 100) выше концентрации аналита в рабочей пробе. Если концентрация ГСО близка или ниже концентрации аналита в анализируемой среде, то объем добавки становится сравнимым с объемом пробы, следовательно, влияние матрицы пробы нивелируется. В этом случае можно рекомендовать в качестве добавки использовать твердый реактив. При использовании в качестве добавки реактива, он должен соответствовать своей формуле, быть чистым ("х.ч."), сухим, при этом следует обратить внимание на следующие моменты.

- а) Если твердая добавка вводится в жидкую рабочую пробу, то можно считать, что объем пробы при этом не меняется. Если концентрация аналита определяется в мг/см^3 , то массу добавки m_d (мг) рассчитывают на основе формулы (Е.5) из РМГ 76-2014

$$m_d = C_{\text{пр}} * V_{\text{пр}} \frac{w}{C},$$

где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы без добавки, см^3 ; w – величина добавки в процентах массовых от содержания аналита в рабочей пробе; $C_{\text{пр}} = X_{\text{пр}}$ – концентрация аналита в рабочей пробе, мг/см^3 ; C – содержание аналита в твердом реактиве, % мас.

Однако масса навески добавки должна быть не менее 50 мг, при взвешивании на обычных аналитических весах (с ценой деления в 0,1 мг и погрешностью взвешивания 1 мг), чтобы не вносить существенную неопределенность от взятия навески. (При использовании более точных весов навеску можно снизить до 10 мг.) Из этого следует, что такой вариант введения добавки рассчитан на концентрации аналита в рабочих пробах выше, чем $0,1 \text{ мг/см}^3$.

- б) Если твердая добавка вводится в твердую рабочую пробу, массу навески (m_d , мг) рассчитывают по формуле (Е.6) РМГ 76-2014 (концентрации $C_{\text{пр}}$ и C_d должны быть в одних единицах измерения, если в разных, то это надо учесть).

$$m_d = \frac{m_{\text{пр}} \frac{w}{100}}{\frac{C_d}{C_{\text{пр}}} - \left(\frac{w}{100} + 1 \right)},$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса рабочей пробы, мг; $C_{\text{пр}}$ – концентрация аналита в твердой рабочей пробе без добавки, % мас; C_d – концентрация аналита в веществе добавки (реактиве, ГСО), % мас.

Добавку рекомендуется вводить в каждую отдельную навеску рабочей пробы, масса навески добавки также должна быть более 50 мг.

5.3. Пример реализации алгоритма с применением метода добавок в приведенных величинах

Методика анализа хлорид-ионов в сточной воде (ПНД Ф 14.1:2:4.111-97 (2011)) имеет три поддиапазона концентраций, характеризующихся своими показателями точности (табл. 5.5). Контроль расширенной неопределенности ведется во всей области применимости методики, по всем трем поддиапазнам.

Таблица 5.5. Характеристики показателей точности методики и результатов анализа

Поддиапазоны концентраций, мг/дм ³	10–100	100–1000	1000–10000
Расширенная относительная неопределенность методики анализа, $U_{отн}$ % отн.	12	10	9
Расширенная относительная неопределенность результатов анализа, утвержденная в лаборатории, $U_{отн,л}$ % отн.	10	8,4	7,6

Методикой рекомендуется вести внутрилабораторный контроль по алгоритму с использованием метода добавок. В качестве добавки использовалась аттестованная смесь (раствор хлоридов в воде) $C_{атт} = C_d = 100$ мг/дм³ (ГСО – 1 мг/см³), и твердый реактив (*NaCl* "х.ч."). Период заполнения контрольной карты определен в полугодие, контрольные процедуры выполняются раз в неделю, общее число контрольных процедур за контрольный период – 25 (табл. 5.6). Результаты анализов округляются до одного знака после запятой.

Таблица 5.6. Экспериментальные результаты контрольных измерений для контроля точности и результаты расчетов по алгоритму с использованием метода добавок во всех поддиапазонах методики анализа в приведенных единицах

№ п/п	Результат анализа рабочей пробы, $X_{пр}$, мг/дм ³	Величина добавки, C_d , мг/дм ³	Результат анализа пробы с добавкой, X_d , мг/дм ³	Результат контрольной процедуры, K_k , мг/дм ³
1	15,4	11,0	25,6	–0,3
2	155,3	124,0	280,8	0,1
3	1555,4	767,0	2332,4	0
4	25,2	25,7	55,2	0,7
5	560,1	450,6	965,5	–0,5
6	2565,8	2101,1	4610,3	–0,1
7	55,6	51,2	95,9	–1
8	265,9	249,4	530,4	0,3
9	1765,3	803,7	2570,4	0
10	75,7	74,9	145,6	–0,3
11	405,0	397,4	793,0	–0,1
12	1345,1	1404,8	2705,2	–0,2
13	765,4	547,6	1328,7	0,1
14	2005,5	1988,2	3979,7	0
15	15,6	15,1	30,5	–0,1
16	225,5	250,8	470,6	–0,1
17	1115,6	846,9	2010,4	0,3
18	45,9	45,3	95,6	0,4

Продолжение таблицы 5.6

19	410,7	394,7	802,2	0
20	1735,4	1612,6	3349,2	0
21	65,3	65,8	121,9	-0,8
22	862,2	845,8	1695,5	-0,1
23	2020,1	2001,3	3990,2	-0,1
24	85,6	75,2	157,0	-0,2
25	262,3	266,1	560,6	0,6

Обработка серии контрольных процедур в ЛИС "Химик-аналитик"

После ввода нескольких контрольных процедур можно, нажав на кнопку "Пересчитать все процедуры и вычислить параметры серии", посмотреть расчеты по отдельным процедурам на вкладке "Результаты", саму контрольную карту неопределенности посмотреть в форме "Результаты обработки серии" (рис. 5.1). Ниже приведены расчеты по процедурам № 1 и № 3, отличающиеся вариантами ввода добавок: жидкая и твердая.

Расчеты по контрольной процедуре № 1: Результат рабочей пробы без добавки равен $X_{пр} = C_{пр} = 15,4 \text{ мг/дм}^3$, для этого поддиапазона показатель точности результатов анализа $U_{отн,л} = 10 \%$, для которого в соответствии с таблицей № 3 РМГ 76-2014 рекомендуемое значение добавки в процентах относительных (w_p) должна быть более 22 %. Предварительно принимаем величину добавки $w = 70 \%$ (с запасом) для объема рабочей пробы $V_{пр} = 0,2 \text{ л} = 200 \text{ см}^3$ и аттестованного раствора с концентрацией аналита $C_d = 100 \text{ мг/дм}^3$,

$$V_d = \frac{V_{пр} \frac{w}{100}}{\frac{C_d}{C_{пр}} - \left(\frac{w}{100} + 1 \right)} = \frac{200 \frac{70}{100}}{\frac{100}{15,4} - \left(\frac{70}{100} + 1 \right)} = 29,2 \text{ см}^3.$$

Округляем объем до 30 см^3 , получаем расчетную концентрацию аналита в пробе с добавкой:

$$X_{д,р} = \frac{(V_{пр} X_{пр} + V_d C_d)}{(V_{пр} + V_d)} = (0,2 * 15,4 + 0,03 * 100) / (0,2 + 0,030) = 26,4 \text{ мг/дм}^3.$$

Проверяем, что полученная величина добавки равна $(26,4 - 15,4) * 100 / 15,4 = 71 \%$ в пробе с добавкой, более минимально рекомендуемой величины в 22 % и находится в том же поддиапазоне (от 10 до 100 мг/дм^3), что и проба без добавки. Величина добавки равна:

$$C_d = X_{д,р} - X_{пр} = 26,4 - 15,4 = 11,0 \text{ мг/дм}^3.$$

Экспериментальный результат анализа пробы с добавкой дал величину $X_d = 25,6 \text{ мг/дм}^3$. Результат контрольной процедуры рассчитываем по формуле таблицы 7 РМГ 76-2014.

$$K_K = \frac{X_d - X_{пр} - C_d}{\sqrt{((0,01 U_{отн,л} X_{пр})^2 + (0,01 U_{отн,л} X_{пр})^2)}} = \frac{25,6 - 15,4 - 11,0}{\sqrt{(0,01 * 10 * 25,6^2 + 0,01 * 10 * 15,4^2)}} = -0,8 / 2,986 = -0,268 = -0,3.$$

Этот же расчет результата контрольной процедуры в ЛИС в форме "Контрольные процедуры 2.1" на вкладке "Результаты" представлены на рисунке 5.1.

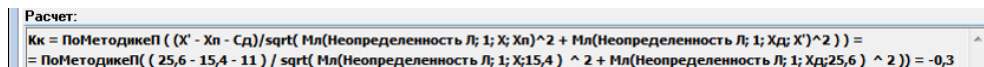


Рис. 5.1. Расчет результата контрольной процедуры в ЛИС в форме "Контрольные процедуры 2.1"

Норматив контроля для алгоритмов в приведенных величинах всегда равен пределу предупреждения, т.е. единице: $K = 1$. При сопоставлении результата контрольной процедуры ($K_k = |0,3|$) и норматива контроля ($K = 1$) – делаем вывод, что результат контрольной процедуры удовлетворительный.

Расчеты по контрольной процедуре № 3: Результат рабочей пробы равен $X_{np} = 1555,4 \text{ мг/дм}^3$, для этого поддиапазона показатель точности результатов анализа $U_{отн,л} = 7,6 \%$, т.е. менее 10% , поэтому в соответствии с таблицей № 3 РМГ 76-2014 рекомендуемое значение добавки в процентах относительных должна быть более 22% . Концентрация рабочей пробы превышает концентрацию используемого ГСО, такое ГСО не можем использовать, поэтому переходим от раствора к использованию в качестве добавки твердого вещества – реактива "Натрий хлористый, х.ч." с нулевой влажностью. Рассчитываем массу навески реактива для пробы с добавкой по формуле Е.5 РМГ 76-2014. Исходные данные для расчета: величину добавки (w) принимаем равной 30% , объем рабочей пробы $V_{np} = 0,2 \text{ дм}^3$, с концентрацией анализа $X_{np} = C_{np} = 1555,4 \text{ мг/дм}^3$, содержание хлорида натрия в реактиве $99,9 \%$ масс., содержание хлоридов в "натрии хлористом" $X_{Cl} = \frac{M_{Cl}}{M_{NaCl}} = \frac{35,453}{58,443} = 0,607$, массовая доля анализа в реактиве $C_{д,мс} = 99,9 * 0,607 = 60,6 \%$.

Рассчитываем массу добавки твердого реактива по формуле (Е.5)

$$m_{доб.р.} = C_{np} * V_{np} * \frac{w}{C_{д,мс}} = 1555,4 * 0,2 * \frac{30}{60,6} = 154 \text{ мг.}$$

При взвешивании получаем массу навески $153,4 \text{ мг}$. Рассчитываем величину добавки в единицах измерения концентрации анализируемого компонента пробы, после растворения реактива в колбе на $0,2 \text{ дм}^3$, $C_d = 153,4 / 0,2 = 767,0 \text{ мг/дм}^3$.

Для проверки на соответствие требованию таблицы 3 РМГ 76-2014 уточняем величину добавки в процентах. Из пропорции: в 200 см^3 рабочей пробы с концентрацией $1555,4 \text{ мг/дм}^3$ содержится $311,08 \text{ мг}$ хлоридов, что составляет – 100% , то в навеске реактива массой $153,4 \text{ мг}$, будет содержаться $153,4 * 0,607 = 93,1 \text{ мг}$ хлоридов, тогда фактическая величина w в процентах относительных будет равна:

$$w = 100 * \frac{93,11}{311,08} = 29,9 \%,$$

что больше рекомендуемых 22 % и допустимо для использования.

Экспериментальный результат анализа пробы с добавкой равен $X_o = 2332,4$ мг/дм³.

Неопределенность в мг/дм³ от значения $X_{np} = 1555,4$ при $U_{отн,л} = 7,6$ % равна $U_{л,пр} = 118,2$ мг/дм³.

Неопределенность в мг/дм³ от значения $X_o = 2332,4$ при $U_{отн,л} = 7,6$ % равна $U_{л,д} = 177,3$ мг/дм³.

Результат контрольной процедуры

$$K_K = \frac{(X_{доб} - X_{пр} - C_d)}{\sqrt{U_{л,пр}^2 + U_{л,д}^2}} = \frac{(2322,4 - 1555,4 - 767,0)}{\sqrt{(118,2^2 + 177,3^2)}} = \frac{0}{213,1} = 0.$$

При сопоставлении результата контрольной процедуры ($K_K = 0$) и норматива контроля ($K = 1$) – делаем вывод, что результат контрольной процедуры удовлетворительный.

Построение карты Шухарта в ЛИС. Графики карт Шухарта находятся в журнале "Контрольные процедуры 2.1", в форме "Результаты обработки серии" ЛИС "Химик-аналитик". Расчеты значений линий предупреждения и действия находятся там же, но для контрольных карт в приведенных величинах они постоянны и равны 1 и 1,5.

Для просмотра карты Шухарта открывают вкладку "КШ неопределенности" (рис. 5.2).

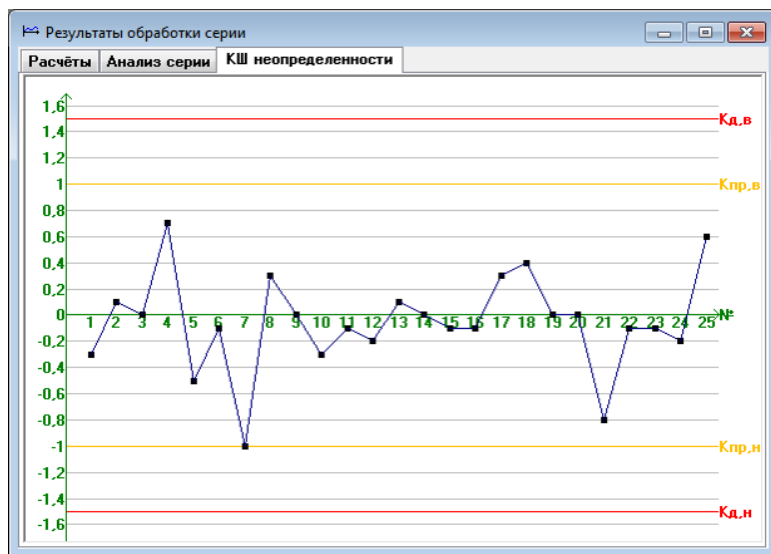


Рис. 5.2. Карта Шухарта в приведенных величинах, для трех поддиапазонов концентраций методики анализа

Анализ контрольной карты. Автоматизированный анализ серии (на вкладке "Анализ серии") не выявил формальных тревожных признаков. В це-

лом график не выходит за пределы, серия демонстрирует умеренные отклонения результатов контрольных процедур от нулевой линии. Видно, что большая часть точек лежит ниже нулевой линии, однако расположены они достаточно случайно, и большая часть точек лежит в пределах $\frac{1}{2}$ от линии предупреждения. В целом можно считать, что методика находится в статистически подконтрольном состоянии. Расчет показателей качества для алгоритмов в приведенных величинах не предполагается.

Аккредитованная химическая лаборатория
Контрольная карта Шухарта для контроля точности с применением метода добавок

(в приведенных единицах)

КШ с добавкой (прив.) - СВ - Хлорид - ПНД Ф 14.1.2 111-97 (2011)

Контролируемый объект			Сточная вода			
Определяемый компонент			Хлорид-ион			
Методика анализа			ПНД Ф 14.1.2 111-97(2011)			
Единица измерения			мг/дм3			
Период заполнения контрольной карты			-			
Предел предупреждения			Кпр.н = -1,00		Кпр.в = 1,00	
Предел действия			Кд.н = -1,50		Кд.в = 1,50	
Средняя линия			Кср = 0			
Номер контрольной процедуры / → (i=1, 25)	Результат контрольных измерений		Значение добавки Сд	Результат контрольной процедуры $Kk = \frac{X_d - X - C_d}{\sqrt{\Delta^2_{X_d} + \Delta^2_X}}$	Выводы о несоответствии результата контрольной процедуры пределу действия или предупреждения	Результаты интерпретации данных контрольной карты, требующие корректирующих действий с целью обеспечить стабильность процедуры анализа рабочих проб
	пробы с добавкой X _д	рабочей пробы X				
1	2	3	4	5	6	7
1	25,6	15,4	11,0	-0,3		
2	280,8	155,3	124,0	0,1		
3	2332,4	1555,4	767,0	0,0		
4	55,2	25,2	25,7	0,7		
5	965,5	560,1	450,6	-0,5		
6	4610,3	2565,8	2101,1	-0,1		
7	95,9	55,6	51,2	-1,0		
8	530,4	265,9	249,4	0,3		
9	2570,4	1765,3	803,7	0,0		
10	145,6	75,7	74,9	-0,3		
11	793,0	405,0	397,4	-0,1		
12	2705,2	1345,1	1404,8	-0,2		
13	1328,7	765,4	547,6	0,1		
14	3979,7	2005,5	1988,2	0,0		
15	30,5	15,6	15,1	-0,1		
16	470,6	225,5	250,8	-0,1		
17	2010,4	1115,6	846,9	0,3		
18	95,6	45,9	45,3	0,4		
19	802,2	410,7	394,7	0,0		
20	3349,2	1735,4	1612,6	0,0		
21	121,9	65,3	65,8	-0,8		
22	1695,5	862,2	845,8	-0,1		
23	3990,2	2020,1	2001,3	-0,1		
24	157,0	85,6	75,2	-0,2		
25	560,6	262,3	266,1	0,6		
18	95,6	45,9	45,3	0,4		
19	802,2	410,7	394,7	0,0		
20	3349,2	1735,4	1612,6	0,0		
21	121,9	65,3	65,8	-0,8		
22	1695,5	862,2	845,8	-0,1		
23	3990,2	2020,1	2001,3	-0,1		
24	157,0	85,6	75,2	-0,2		
25	560,6	262,3	266,1	0,6		

Рис. 5.3. Исходные данные для расчета серии по алгоритму с добавкой и результаты расчета в приведенных величинах для трех поддиапазонов концентраций методики анализа и анализ серии на предмет наличия превышений линий предупреждения и действия, а также тревожных признаков

Распечатка бумажного документа. Для представления серии контрольных процедур в виде бумажного документа, необходимо в форме "Работа с документами", в классификации "ВЛК2.1 КШ" выбрать и выделить строку "Карта Шухарта точности с применением метода добавок", нажать на кнопку "Создать документ". При этом откроется форма "Параметры документа", в которой вводят данные для создания документа с данной картой Шухарта, и нажимается кнопка "Просмотр документа". В форме "Предпросмотр" необходимо удостовериться, что сформирован нужный документ, вручную или автоматически провести разбивку на страницы, просмотреть все листы документа, после этого нажать на кнопку "Просмотр готового документа". Если вид готового документа (рис. 5.3 и 5.4) удовлетворяет, то его можно отправить на распечатку.



Рис. 5.4. Карта Шухарта в приведенных величинах, алгоритм контроля точности с применением метода добавок

5.4. Пример построения карты Шухарта (метод добавок) в относительных величинах, расчеты и отражение расчетов в ЛИС "Химик-аналитик"

5.4.1. Исходные данные: методика, алгоритм, результаты анализов

Методика измерений массовой концентрации ионов меди в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокар-

баматом свинца (ПНД Ф 14.1:2.4.48-96 (2011)) характеризуется следующими показателями качества (табл. 5.6). В лаборатории в качестве показателей качества результатов анализа на период освоения методики анализа приняты неопределенность и внутрилабораторная прецизионность с коэффициентом 0,84 и повторяемость с коэффициентом 1 (табл. 5.7).

Таблица 5.7. Показатели качества методики анализа и показатели качества результатов анализа

Показатели качества		Поддиапазон, мг/дм ³
Наименование	Обозн.	0,01–1
1.1. Предел повторяемости для 2-х параллельных определений в относительных процентах	$u_r, \%$	20
1.2. Предел воспроизводимости в относительных процентах	$R, \%$	22
1.3. Расширенная неопределенность в относительных процентах	$U_{отн}, \%$	20
2.1.а. Стандартная неопределенность повторяемости определений в относительных процентах	$u_{r,отн}, \%$	7,1
2.1.б Предел повторяемости для 2-х параллельных определений в относительных процентах	$r_{отн}, \%$	20
2.2. Предел внутрилабораторной прецизионности в относительных процентах	$R_{л,отн}, \%$	18
2.3. Расширенная неопределенность результатов анализа в относительных процентах	$U_{л,отн}, \%$	17

В методике оперативный контроль процедуры измерений рекомендуется вести с использованием метода добавок, этот же метод можно использовать при организации контроля стабильности результатов анализа с использованием карт Шухарта. Так как методика анализа характеризуется постоянством показателей качества в относительных единицах, то наиболее естественным будет выбор алгоритма так же в относительных единицах. Считаем, что законсервированные рабочие пробы сточной воды стабильны по содержанию меди в течение контрольного периода – полугода.

Таблица 5.8. Результаты контрольных определений (мг/дм³) для построения карт Шухарта

№	Результат первого определения пробы без добавки, $X_{пр1}$	Результат второго определения пробы без добавки, $X_{пр2}$	Результат анализа пробы без добавки, $X_{пр}$	Результат первого определения пробы с добавкой, $X_{д1}$	Результат второго определения пробы с добавкой, $X_{д2}$	Результат анализа пробы с добавкой, $X_{д}$
1	0,093	0,111	0,102	0,175	0,191	0,183
2	0,095	0,108	0,102	0,175	0,185	0,180
3	0,095	0,099	0,097	0,191	0,184	0,188
4	0,105	0,101	0,103	0,171	0,171	0,171
5	0,106	0,095	0,101	0,169	0,165	0,167
6	0,115	0,085	0,100	0,174	0,166	0,170
7	0,097	0,094	0,096	0,164	0,173	0,169
8	0,089	0,094	0,092	0,177	0,168	0,173
9	0,100	0,098	0,099	0,168	0,176	0,172
10	0,096	0,104	0,100	0,197	0,190	0,194
11	0,093	0,107	0,100	0,169	0,181	0,175
12	0,102	0,098	0,100	0,172	0,183	0,178
13	0,096	0,104	0,100	0,169	0,167	0,168
14	0,141	0,145	0,143	0,173	0,179	0,176
15	0,099	0,094	0,097	0,178	0,166	0,172
16	0,094	0,101	0,098	0,169	0,166	0,168
17	0,103	0,097	0,100	0,181	0,165	0,173
18	0,096	0,108	0,102	0,179	0,168	0,174
19	0,110	0,098	0,104	0,167	0,183	0,175
20	0,112	0,100	0,106	0,172	0,185	0,179
21	0,104	0,112	0,108	0,173	0,187	0,180
22	0,095	0,107	0,101	0,176	0,188	0,182
23	0,107	0,099	0,103	0,172	0,164	0,168
24	0,095	0,091	0,093	0,191	0,195	0,193
25	0,095	0,109	0,102	0,172	0,166	0,169

Для получения результата анализа используют два параллельных определения, объем аликвоты на одно определение – 100 см³. Общий объем пробы на контрольную процедуру: проба без добавки и проба с добавкой, составит 0,4 дм³.

Рекомендуемое минимальное плановое число контрольных процедур для поддиапазона от 0,01 до 1 мг/дм³ рассчитывается по формулам п. 6 ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 на основе информации в справочнике методик анализа ЛИС "Химик-аналитик" ($n = 2$; $\sigma_{R, л} = 6,5 \%$; $\sigma_r = 7,1 \%$) и равно $L_{мин,неопр} = 23$ шт. Периодичность выполнения контрольных процедур 1 раз в неделю, за

полгода будет выполнено 25 процедур. Отбирается и консервируется проба сточной воды в количестве достаточном для выполнения 25–30 контрольных процедур, т.е. не менее 10 литров.

После первого анализа рабочей пробы получаем результат содержания аналита (меди) в рабочей пробе $0,102 \text{ мг/дм}^3$, который используем в расчетах добавки. Значение добавки одинаково для всех контрольных процедур серии, ее величину принимаем равной $C_d = 0,081 \text{ мг/дм}^3$ ($w = 80 \%$), что более рекомендуемой 50% (табл. 3 РМГ 76-2014). Значения результатов анализа рабочей пробы и пробы с добавкой лежат в одном поддиапазоне $0,01\text{--}1 \text{ мг/дм}^3$. Результаты определений рабочих проб без добавки и с добавкой приведены в таблице 5.8.

5.4.2. Порядок заполнения ЛИС "Химик-аналитик" для создания серии контрольных процедур

Результаты определений проб без добавки и с добавкой (табл. 5.8) вводятся в электронный лабораторный журнал "Контроль повторяемости" ЛИС "Химик-аналитик". В этом журнале не проводится контроль повторяемости, контроль переносится в журнал "Контрольные процедуры 2.1" и выполняется там при подведении итогов серии.

Контрольные процедуры 2.1

Контрольные процедуры 2.1 № п.п.: 105 Поиск: Готово

Серия: КШ ВСЕ с добавкой (отн.) - СВ - Медь - ПНД Ф 14.1.2.4.48-2011 N=

Период с: по: Исполнитель:

Объект анализа: Сточная вода

Показатель: Медь

Методика: СВ - Медь - ПНД Ф 14.1.2.4.48-96 (2011) - авто

Алгоритм

Версия: ВЛК 2.1 Тип: Карта Шухарта М/Л Группа: М. добавок Диапазон от: 0,01 до: 1

Алгоритм: КШ_По+Вп(тек)+Т(отн)_Доб: Карты Шухарта повторяемости, внутрилаб. прецизионности (с использованием одной)

Переменные Результаты № 1 из 1

Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория	Запись: 37	Митченко В.И.
Журнал: Контроль повторяемости	01-Су -Хпр	СВ - Медь - ПНД Ф 14.1.2.4.48-96 (2011)
Сд Значение: 0,081		0,102

Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория	Запись: 62	Митченко В.И.
Журнал: Контроль повторяемости	01-Су -Хд	СВ - Медь - ПНД Ф 14.1.2.4.48-96 (2011)
Сд Значение: 0,183		

Рис. 5.5. Серии контрольных процедур с первой введенной контрольной процедурой для построения карты Шухарта с использованием алгоритма с добавкой для методики анализа меди в сточных водах в поддиапазоне от $0,01\text{--}1 \text{ мг/дм}^3$

По представленным результатам может быть построены карты Шухарта не только неопределенности, но и повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности, а также рассчитаны значения показателей качества на новый период.

В ЛИС, в журнале "Контрольные процедуры 2.1" создается серия контрольных процедур для данной методики с алгоритмом "Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности в текущих расхождениях с использованием одной пробы и погрешности с применением метода добавок (в относительных величинах)", вводится первая контрольная процедура и величина добавки (рис. 5.5).

Далее создается серия из 25 контрольных процедур. Для просмотра расчетов по отдельным контрольным процедурам используется вкладка "Результаты" (мемо-поля "Расчет" и "Результат"). Для просмотра расчетов по карте Шухарта в целом используется вкладка "Расчеты" формы "Результаты обработки серии". Для просмотра расчетов показателей качества результатов анализа на новый период используется форма "Расчет характеристик для метрологии лаборатории". Просмотр карт Шухарта осуществляется на вкладках формы "Результаты обработки серии", там же на вкладке "Анализ серии" – сообщения о тревожных признаках (ситуациях).

5.4.3. Обработка и представление результатов по серии контрольных процедур в ЛИС

Расчеты по алгоритму ЛИС "Карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности (с использованием одной пробы) и неопределенности с применением метода добавок (в относительных величинах)" ниже рассматриваются в разбивке на следующие группы расчетов:

- расчеты, связанные с отдельными контрольными процедурами:
 - а) расчеты, связанные с контролем повторяемости рабочей пробы;
 - б) расчеты, связанные с внутрिलाбораторной прецизионностью в текущих расхождениях результатов контрольных измерений;
 - в) расчеты, связанные с расширенной неопределенностью результата анализа.
- расчеты, связанные построением карт Шухарта:
 - а) расчеты линий для контрольных карт;
 - б) карта Шухарта повторяемости;
 - в) карта Шухарта неопределенности с применением метода добавок;
 - г) карта Шухарта внутрिलाбораторной прецизионности.
- расчеты, связанные с оценкой показателей качества на новый период:
 - а) расчеты числа контрольных процедур в серии;
 - б) расчет показателей качества результатов анализа;
 - в) расчет стандартной неопределенности повторяемости в относительных величинах;
 - г) расчет стандартной неопределенности внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа в относительных величинах;

- д) определение стандартной неопределенности смещения результатов анализа;
- е) расчет расширенной неопределенности результатов анализа.

5.4.3.1. Расчеты, связанные с отдельными контрольными процедурами

Для демонстрации типовых расчетов каждого из показателей качества, взята контрольная процедура № 3 (рис. 5.6), для показа нетиповых вариантов расчетов привлекаются другие контрольные процедуры.

По вкладке "Переменные" журнала "Контрольные процедуры 2.1" отражаются исходные данные по контрольной процедуре: шифры проб, результаты анализа, исполнитель анализа и др.

В ходе выполнения расчетов по ВЛК широко используются расчеты с участием показателей качества. В ЛИС "Химик-аналитик" на экране компьютера показатели качества отображаются следующим образом:

Мл(Текст;1;Сх;Х(Сх)) – определяет значение метрологической характеристики результата анализа для указанной записи показателя в лабораторном журнале.

Расшифровывается следующим образом:

Мм (Мл) – ссылка на вкладку справочника "Методики анализа":

Мм – метрология методик;

Мл – метрология лабораторий.

Текст – наименование метрологической характеристики, например: "Неопределенность Л" или "Повторяемость Л".

1 – цифра от 1 до 4, указывающая на номер колонки, из которой необходимо вывести значение метрологической характеристики в справочнике методик анализа.

С_х – переменная, содержащая ссылку на запись в лабораторном журнале, идентификатор записи из таблицы "результаты анализа". Этой величиной определяется выбор методики анализа из записи в лабораторном журнале.

Х(С_х) – числовая величина, для которой рассчитывается значение метрологической характеристики.

Переменные	Результаты
Х	Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория Журнал: Контроль повторяемости Значение: 0,081
Хд	Лаборатория: Аккредитованная химическая лаборатория Журнал: Контроль повторяемости Значение: 0,188

Рис. 5.6. Пример отображения на экране введенной процедуры № 3

Например, расчет норматива контроля погрешности записывается следующим образом:

$K = Mл (Погрешность Л; 1; X_{np}; C_{amm})$ – выражение для расчета значения норматива контроля (K), по которому он рассчитывается как абсолютная величина (1) характеристики погрешности результатов анализа ("Погрешность Л" из вкладки "Метрология лаборатории" ($Mл$)) по методике, указанной для переменной X_{np} (результат анализа из лабораторного журнала в данной контрольной процедуре) для значения C_{amm} (аттестованное значение ОК в данной контрольной процедуре).

При необходимости представить результат вычислений в округленном виде формулу или выражение заключают в скобки, используя одну из следующих функций округления.

ПоМетодике(X) – округляет значение переменной "X" согласно варианту округления, указанному в справочнике "Методики анализа".

ПоМетодикеN(X;N) – округляет значения переменной "X" по тем же правилам, что и ПоМетодике(X), но с точностью на N значащих цифр больше, чем по ПоМетодике(X). Значение N может быть введено как число или буква, в последнем случае она воспринимается как переменная калькулятора, рассчитанная ранее.

ПоМетодикеП(X) – округляет значение переменной "X" по количеству знаков после запятой или значащих цифр в характеристики погрешности в соответствии с настройками методики анализа.

ЦИФРЫ(переменная;n;q) – округляет значение переменной до n значащих цифр при $q = 0$ или до n знаков после запятой при $q = 1$.

а) расчеты, связанные с контролем повторяемости рабочей пробы.

а.1. Расчет результата контрольной процедуры (№ 3) повторяемости для рабочей пробы в относительных величинах (таблица 6 РМГ 76-2014) с округлением результата в соответствии с требованием методики анализа

$$r_k = (X_{\max} - X_{\min}) / X_{np} = (0,099 - 0,095) / 0,097 = 0,0412371134 = 0,041 \text{ мг/дм}^3.$$

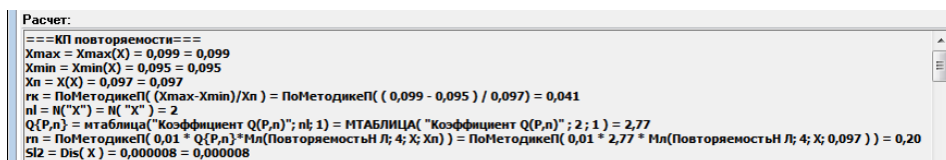


Рис. 5.7. Фрагмент расчетов по повторяемости рабочей пробы в окне "Расчет" вкладки "Результаты" для контрольной процедуры № 3

а.2. Расчет норматива контроля в относительных единицах (для двух параллельных определений с использованием таблицы 4 РМГ 76-2014 для нахождения коэффициента $Q(P, n)$) с округлением результата расчета в соответствии с требованием методики анализа. Расчет проводится на основе стандартной неопределенности повторяемости в относительных величинах по данной методике для значения результата пробы равного 0,097 мг/дм³.

$$r_n = 0,01 * Q(P, n) * u_r = 0,01 * 2,77 * 7,1 = 0,19667 = 0,20 \text{ мг/дм}^3.$$

На вкладке "Результаты" в окне "Расчет" эти расчеты отражаются следующим образом (рис. 5.7).

а.3. В окне "Результат" приводится сообщение о результате реализации решающего правила контроля по повторяемости $r_k \leq r_n$, ($0,041 < 0,2$), для данной процедуры (рис. 5.8) он удовлетворителен:

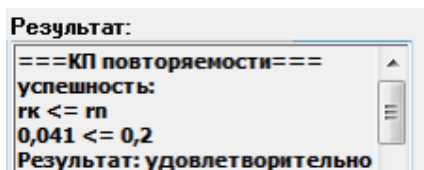


Рис. 5.8. Фрагмент представленных успешных итогов расчета по контролю повторяемости в окне "Результат" вкладки "Результаты" для контрольной процедуры № 3

Если результат неудовлетворительный, то как, например, в контрольной процедуре № 6, в которой $r_k = (0,115 - 0,085) / 0,100 = 0,30 \text{ мг/дм}^3$. Тогда $r_k > r_n$, ($0,3 > 0,2$), и сообщение приобретает следующий вид (рис. 5.9).

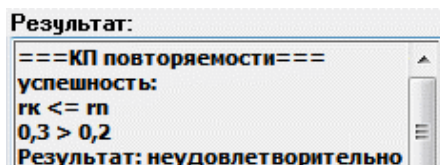


Рис. 5.9. Фрагмент представленных неудовлетворительных итогов расчета по контролю повторяемости в окне "Результат" вкладки "Результаты" для контрольной процедуры № 6

а.4. В том же окне "Результат" приводятся результаты проверки на превышение результата контрольной процедуры повторяемости (r_k) значения линии действия повторяемости r_d . Для контрольной процедуры № 3 $r_k = 0,041$ рассматривался выше, значение линии действия рассчитываем по формуле к таблице 6 РМГ 76-2014 $r_{d,отн} = A_{2,2} * 0,01\sigma_{r,отн} = 3,686 * 0,01 * 7,1 = 0,26$ (рис. 5.10). Для данной процедуры r_k не превышает r_d ($r_k = 0,041 < r_d = 0,26$), поэтому процедура не исключается, участвует во всех расчетах.

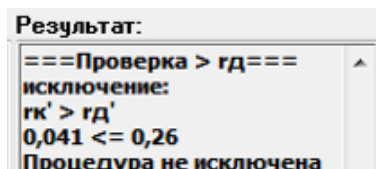


Рис. 5.10. Проверка в окне "Результат", что результат контрольной процедуры № 3 не превышает значение линии действия для повторяемости

Если r_k превышает r_d , как в контрольной процедуре № 6, в которой $r'_k = (X_{\max} - X_{\min}) / X_{np} = (0,115 - 0,085) / 0,100 = 0,30$, то есть $r_k = 0,30 > r_d = 0,26$, то процедура считается сомнительной, исключается, не участвует в расчетах. На экране в окне "Результат" это отображается следующим образом – рисунок 5.11:

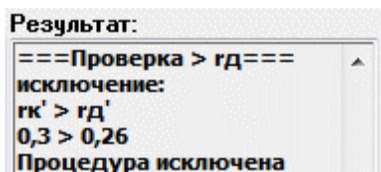


Рис. 5.11. Проверка в окне "Результат", что результат контрольной процедуры № 6 превышает значение линии действия для повторяемости, и исключен из расчетов

В связи с сомнительностью контрольной процедуры № 6 она, ее результат исключается из расчетов показателей качества на новый период, связанных повторяемостью, внутрिलाбораторной прецизионностью (процедуры № 6 и 7) и неопределенностью (процедура № 6), в том числе исключается при расчете фактического числа контрольных процедур в серии $L_{\text{факт}}$. Точки, связанные с сомнительными результатами анализа, участвуют в построении графиков контрольных карт, но они на них отмечаются не точками, а звездочками.

б) расчеты, связанные с внутрिलाбораторной прецизионностью в текущих расхождениях результатов контрольных измерений.

б.1. При расчете результата контрольной процедуры контроля внутрिलाбораторной прецизионности ($R_{k, \text{отн}} = (X_1 - X_2) / X_{cp}$) в качестве предыдущего (повторного) результата (X_2) используется результат анализа пробы без добавки из предыдущей контрольной процедуры. При этом проводится предварительная проверка на возможность использования результата анализа из предыдущей контрольной процедуры: результат существует, результат не исключен из-за сомнительности предыдущей процедуры ($r_k > r_n$, $|K_k| > K$, или $R_k > R_d$).

б.1.а. Если предыдущая контрольная процедура существует (если она не является первой), то расчет продолжается дальше. Для контрольной процедуры № 1 по этому алгоритму расчет внутрिलाбораторной прецизионности не возможен, так как у нее нет предыдущей процедуры. В окне "Расчет" (рис. 5.12) вкладки "Результаты" для процедуры № 1 это отображено следующим образом:

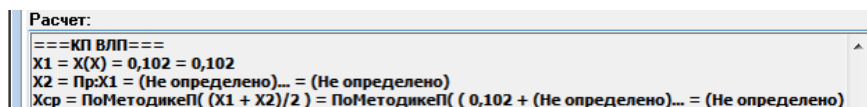


Рис. 5.12. Фрагмент окна "Расчет" вкладки "Результаты" для процедуры № 1. Проверка отсутствия значения X_2 из предыдущей процедуры

б.1.б. Если предыдущая процедура существует, то предыдущий результат анализа X_2 определяется, (например, для контрольной процедуры № 3) и рассчитывается среднеарифметический результат $X_{cp} = (X_1 + X_2) / 2 = (0,097 + 0,102) / 2 = 0,10 \text{ мг/дм}^3$. В окне "Расчет" (рис. 5.13) это отображается так:

```

Расчет:
===КП ВЛП===
X1 = X(X) = 0,097 = 0,097
X2 = Пр:X1 = 0,102 = 0,102
Xcp = ПоМетодикеП( (X1 + X2)/2 ) = ПоМетодикеП( ( 0,097 + 0,102 ) / 2 ) = 0,10

```

Рис. 5.13. Фрагмент окна "Расчет" вкладки "Результаты" для процедуры № 3. Проверка нахождения значения X_2 из предыдущей процедуры и расчет среднеарифметического результата

б.1.в. Если результат повторного анализа X_2 участвовал в предыдущей процедуре, которая была исключена из расчета из-за сомнительности (ниже показан пример с контрольной процедурой № 7, у которой предыдущая процедура (№ 6) исключена из-за превышения норматива повторяемости для X_2). В окне "Расчет" (рис. 5.14) это выявляется следующим образом:

```

Расчет:
===Предв.проверка >Rд===
X1' = X(X) = 0,096 = 0,096
X2' = Пр:X1' = (Не определено)... = (Не определено)
iskl = статус(0) = Статус( 0 ) = 1
pred = isnull(X1') = IsNull( X1' = 1
one = 1 = 1

```

Рис. 5.14. Фрагмент окна "Расчет" вкладки "Результаты" с выявленной исключенной предыдущей контрольной процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности в текущих расхождениях

А в окне "Результат" для процедуры № 7 сообщение об этом исключении процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности для этой контрольной процедуры (рис. 5.15).

```

Результат:
===Предв.проверка >Rд===
исключение:
iskl = one
1 = 1
pred = one
1 = 1
Процедура исключена

```

Рис. 5.15. Фрагмент окна "Результат" процедуры № 7 с выявленной исключенной предыдущей контрольной процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности в текущих расхождениях

б.1.г. Если предыдущий результат X_2 участвовал в процедуре, которая была исключена из-за превышения линии действия карты Шухарта ($R_k > R_d$), то в окне "Расчет" это выявляется следующим образом (рис. 5.16).

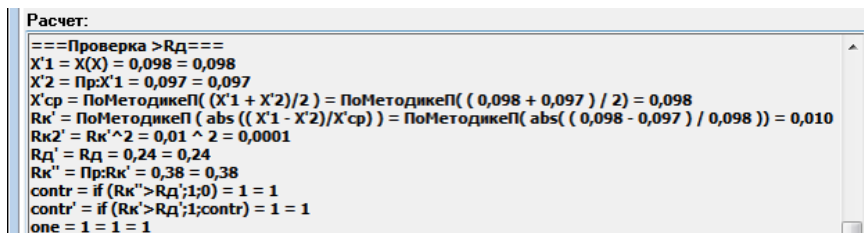


Рис. 5.16. Фрагмент окна "Расчет" у контрольной процедурой № 16, в которой предыдущая процедура (№ 15) исключена из-за превышения $R_k > R_d$

В связи с рассмотренной сомнительностью процедуры № 15, результат которой (X_2) используется в контрольной процедуры № 16 контроля внутрилабораторной прецизионности в текущих расхождениях, в окне "Результат" процедуры № 16 (рис. 5.17) появляется сообщение об исключении процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности для этой контрольной процедуры

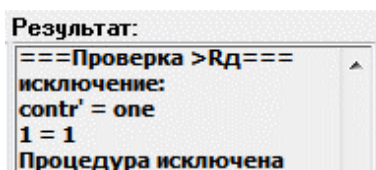


Рис. 5.17. Фрагмент окна "Результат" процедуры № 16 с выявленной исключенной предыдущей контрольной процедуры

6.2. После всех проверок проводится расчет результата контрольной процедуры контроля внутрилабораторной прецизионности в текущих расхождениях результатов контрольных измерений в относительных величинах ($R_{к,отн}$) с округлением результата в соответствии с требованием методики анализа. Пример расчета приводится для контрольной процедуры № 3:

$$R_{к,отн} = \frac{|X_1 - X_2|}{X_{ср,1,2}} = \frac{|0,097 - 0,102|}{0,100} = 0,050,$$

где X_1 – это результат первичного контрольного анализа (проба без добавки у процедуры № 3); X_2 – результат предыдущего контрольного анализа (проба без добавки из предыдущей процедуры № 2); $X_{ср,1,2}$ – среднеарифметический результат для X_1 и X_2 .

В окне "Расчет" (рис. 5.18) это выглядит так:

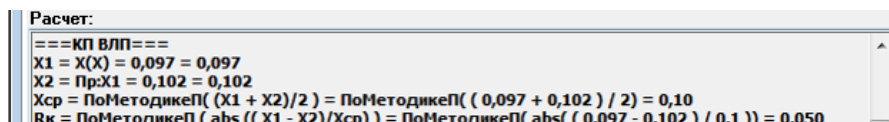


Рис. 5.18. Фрагмент окна "Расчет" контрольной процедурой № 3, касающийся расчета результата внутрилабораторной прецизионности в относительных величинах

6.3. Расчет норматива контроля внутрилабораторной прецизионности как предела внутрилабораторной прецизионности результатов анализа в относительных величинах с округлением результата расчета в соответствии с требованием методики анализа

$$R_{л,отн} = 0,01 * 2,77 * u_{г,л,отн} = 2,77 * 0,01 * 6,5 = 0,18.$$

В окне "Расчет" для процедуры № 3 (рис. 5.19) этот расчет выглядит следующим образом:

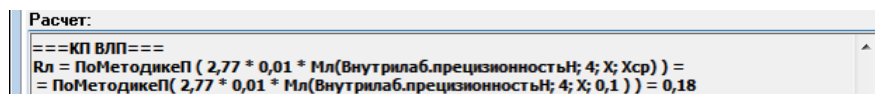


Рис. 5.19. Фрагмент окна "Расчет" по расчету норматива контроля внутрилабораторной прецизионности в относительных величинах

6.4. Реализация решающего правила контроля контрольной процедуры внутрилабораторной прецизионности: сравнение результата контрольной процедуры № 3 ($|R_{к,отн}| = 0,050$) и норматива контроля ($R_л = 0,18$). Норматив выше результата $|R_{к,отн}| \leq R_л$, следовательно результат удовлетворительный, Это сообщение отражается в окне "Результат" вкладки "Результаты" (рис. 5.20):

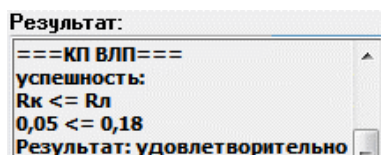


Рис. 5.20. Фрагмент окна "Результат" процедуры № 3 с удовлетворительно оцененной контрольной процедурой по внутрилабораторному контролю

Если результат неудовлетворительный как, например, в контрольной процедуре № 14, в которой

$$R_к = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{ср,1,2}} = \frac{|0,143 - 0,100|}{0,12} = 0,36,$$

то $R_к > R_л$, и сообщение будет таким (рис. 5.21.)

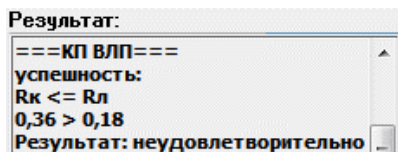


Рис. 5.21. Фрагмент окна "Результат" процедуры № 14 с неудовлетворительно оцененной контрольной процедурой по внутрилабораторному контролю

6.5. Проверка результата контрольной процедуры ($R_{к,отн}$) на превышение линии действия (R_0) карты Шухарта.

Если результат контрольной процедуры по внутрिलाбораторному контролю $|R_{к,отн}| = 0,050$, что меньше значения линии действия $R_0 = 0,24$ карты Шухарта, то процедура (№ 3) не исключается из расчетов (рис. 5.22).

```

Расчет:
===Проверка >Rд===
X'1 = X(X) = 0,097 = 0,097
X'2 = Пр:Х'1 = 0,102 = 0,102
X'ср = ПоМетодикеП( (X'1 + X'2)/2 ) = ПоМетодикеП( ( 0,097 + 0,102 ) / 2 ) = 0,10
Rк' = ПоМетодикеП( abs( (X'1 - X'2)/X'ср ) ) = ПоМетодикеП( abs( ( 0,097 - 0,102 ) / 0,1 ) ) = 0,050
Rк2' = Rк'^2 = 0,05 ^ 2 = 0,0025
Rд' = Rд = 0,24 = 0,24

```

Рис. 5.22. Фрагмент окна "Расчет" по расчету норматива контроля внутрिलाбораторной прецизионности в относительных величинах

Успешные итоги проверки на превышение линии действия для внутрिलाбораторной прецизионности в окне "Результат" (рис. 5.23):

```

Результат:
===Проверка >Rд===
исключение:
contr' = one
0 <> 1
Процедура не исключена

```

Рис. 5.23. Фрагмент окна "Результат" процедуры № 3, у которой результат процедуры по внутрिलाбораторному контролю не превышает значение линии действия карты Шухарта

Если результат контрольной процедуры больше предела действия $R_k > R_0$, например, как в контрольной процедуре № 14, в которой $R_k = 0,36$, т.е. $|R_k| = 0,36 > R_0 = 0,24$ (рис. 5.24), то такая контрольная процедура исключается из расчетов по оценке показателей качества, что отображается следующим виде (рис. 5.25).

```

Расчет:
===Проверка >Rд===
X'1 = X(X) = 0,143 = 0,143
X'2 = Пр:Х'1 = 0,1 = 0,1
X'ср = ПоМетодикеП( (X'1 + X'2)/2 ) = ПоМетодикеП( ( 0,143 + 0,1 ) / 2 ) = 0,12
Rк' = ПоМетодикеП( abs( (X'1 - X'2)/X'ср ) ) = ПоМетодикеП( abs( ( 0,143 - 0,1 ) / 0,12 ) ) = 0,36
Rк2' = Rк'^2 = 0,36 ^ 2 = 0,1296
Rд' = Rд = 0,24 = 0,24
Rк'' = Пр:Rк' = 0 = 0
contr = if (Rк''>Rд';1;0) = 0 = 0
contr' = if (Rк'>Rд';1;contr) = 1 = 1
one = 1 = 1

```

Рис. 5.24. Фрагмент окна "Расчет" по контролю за превышением норматива внутрिलाбораторной прецизионности в относительных величинах

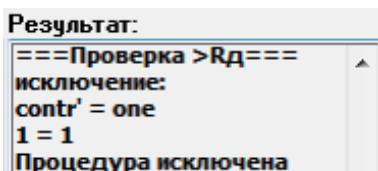


Рис. 5.25. Фрагмент окна "Результат" процедуры № 14, у которой результат процедуры по внутрилабораторному контролю превышает значение линии действия

в) расчеты, связанные с расширенной неопределенностью результата анализа.

в.1. Расчет результата контрольной процедуры неопределенности для алгоритма с использованием добавки в относительных величинах (по таблице 7 РМГ 76-2014) с округлением результата в соответствии с требованием методики анализа (на примере контрольной процедуры № 3):

$$K_k = \frac{X_0 - X_{np} - C_0}{\sqrt{(X_0)^2 + (X_{np})^2}} = \frac{0,188 - 0,097 - 0,081}{\sqrt{0,188^2 + 0,097^2}} = 0,047270372 = |0,047| = 0,047.$$

В журнале "Контрольные процедуры 2.1" на вкладке "Результаты" в окне "Расчет" эти расчеты отображаются в следующем виде (рис. 5.26):

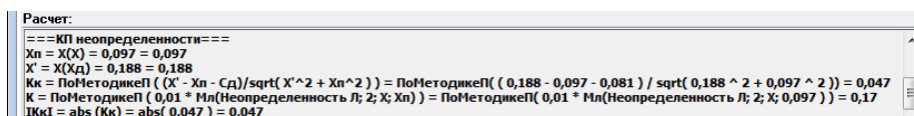


Рис. 5.26. Расчет расширенной неопределенности для алгоритма с использованием добавки в относительных величинах

в.2. Расчет норматива контроля неопределенности для контрольной процедуры № 3 как расширенной неопределенности в относительных величинах для результата анализа пробы без добавки с округлением результата расчета в соответствии с требованием методики анализа:

$$K = 0,01 * U_{л,отн} = 0,01 * 17 = 0,17.$$

В окне "Расчет" отображается так (рис. 5.27):

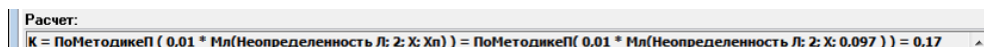


Рис. 5.27. Расчет норматива контроля неопределенности для алгоритма с добавкой в относительных величинах для процедуры № 3

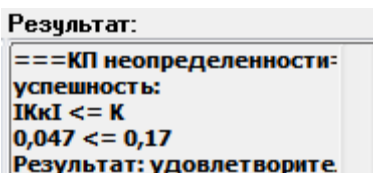


Рис. 5.28. Реализация правила решающего контроля по неопределенности для контрольной процедуры № 3 с удовлетворительным результатом

в.3. Реализация решающего правила контроля по неопределенности: так как $|K_k| = 0,047 \leq K = 0,17$, следовательно для контрольной процедуры № 3 результат удовлетворительный. Это сообщение отражается в окне "Результат" вкладки "Результаты" (рис. 5.28).

Если результат неудовлетворительный (как, например, в контрольной процедуре № 14, в которой $|K_k| = 0,21 > K = 0,17$), то сообщение будет таким (рис. 5.29):

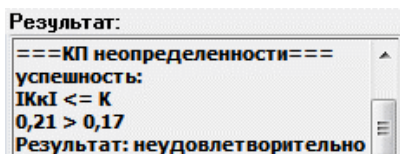


Рис. 5.29. Реализация правила решающего контроля по неопределенности для контрольной процедуры № 14 с неудовлетворительным результатом

в.4. Проверка результата контрольной процедуры неопределенности на превышение линии действия карты Шухарта.

Если результат контрольной процедуры по неопределенности (K_k) больше значения линии действия (K_o), то процедура исключается из расчетов по оценке неопределенности на новый период, если не превышает по абсолютной величине, то не исключается. Значение линии действия $K_o = 0,25$, а результат контрольной процедуры равен $K_k = 0,047$, следовательно $K_k < K_o$, и процедура не исключается из расчетов на новый период. Сообщение об этом отражается в окне "Результат" вкладки "Результаты" (рис. 5.30).

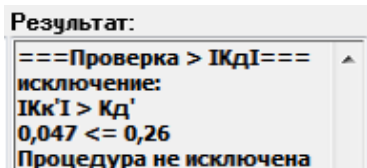


Рис. 5.30. Отображение проверки результата контрольной процедуры № 3 на не превышение линии действия карты Шухарта, процедура не исключена

Если результат контрольной процедуры будет превышать величину линии действия, то сообщение об этом будет таким (рис. 5.31).

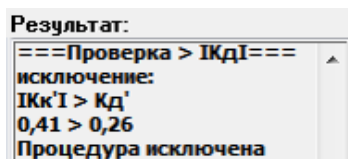


Рис. 5.31. Отображение исключения контрольной процедуры по неопределенности из-за превышения результата контрольной процедуры значения линии действия карты Шухарта

в.5. Проверка достоверности результата анализа, используемого при расчете неопределенности по достоверности расчетов других показателей качества связанных контрольных процедур. Для неопределенности в данном алгоритме – это успешность расчетов при контроле повторяемости результата анализа рабочей пробы без добавки.

Например, для процедуры № 3 результат контрольной процедуры по повторяемости удовлетворителен и не превышает линию действия на контрольной карте повторяемости, следовательно, результат контрольной процедуры и по неопределенности достоверен.

Если для результата рабочей пробы контроль повторяемости не удовлетворителен ($r_k > r_n$), как в процедуре № 6 или результат контрольной процедуры по повторяемости превышает значение линии действия, то расчет результата контрольной процедуры по неопределенности на основе такого результата анализа, надо считать сомнительным. Точки на карте Шухарта по неопределенности, соответствующие сомнительным процедурам за счет превышения линии действия по другим показателям качества результатов анализа, отображаются звездочками, а не обычными точками (рис. 5.37).

5.4.3.2. Расчеты, связанные с построением карт Шухарта

а) Расчеты линий для контрольных карт.

Контрольные карты отражают результаты контрольных процедур в виде точек по условной временной шкале и содержат линии, отражающие пределы предупреждения и действия. Расчеты значений линий основывается на значениях показателей качества результатов анализа (таблицы 6 и 7 РМГ 76-2014).

Расчеты значений линий повторяемости в относительных величинах выполняются по формулам таблицы № 6 РМГ 76-2014:

- средней линии – $r_{cp} = a_n * 0,01u_{r,отн}$;
- линии предупреждения – $r_{np} = A_{1,n} * 0,01u_{r,отн}$;
- линии действия – $r_d = A_{2,n} * 0,01u_{r,отн}$;

(с округлением результатов в соответствии с требованием методики) приводятся в форме "Результаты обработки серии", на вкладке "Расчеты" (рис. 5.32).

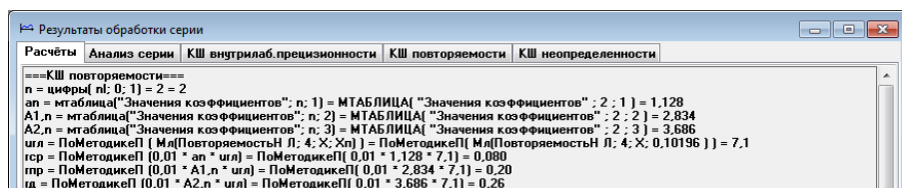


Рис. 5.32. Отображение расчетов линий карт Шухарта по повторяемости

Расчеты значений линий внутрिलाбораторной прецизионности в относительных величинах выполняются по формулам таблицы № 6 РМГ 76-2014:

- средней линии – $R_{cp} = a_n * 0,01u_{R,л,отн}$;
- линии предупреждения – $R_{np} = A_{1,n} * 0,01u_{R,л,отн}$;
- линии действия – $R_d = A_{2,n} * 0,01u_{R,л,отн}$,

(с округлением результатов в соответствии с требованием методики) приводятся в форме "Результаты обработки серии", на вкладке "Расчеты" (рис. 5.33):

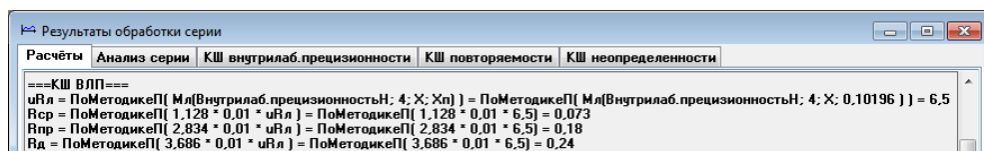


Рис. 5.33. Отображение расчетов линий карт Шухарта по внутрिलाбораторной прецизионности

Расчеты значений линий неопределенности (точности, погрешности) в относительных величинах выполняются по формулам таблицы № 7 РМГ 76-2014:

- средней линии (K_{cp}) равной нулю;
 - линий предупреждения: верхней $K_{np,в} = 0,01 * U_{л,отн}$ и нижней $K_{np,н} = -0,01 * U_{л,отн}$;
 - линий действия верхней $K_{d,в} = 0,015 * U_{л,отн}$ и нижней $K_{d,н} = -0,015 * U_{л,отн}$,
- (с округлением результатов в соответствии с требованием методики) приводятся в форме "Результаты обработки серии", на вкладке "Расчеты" (рис. 5.34):

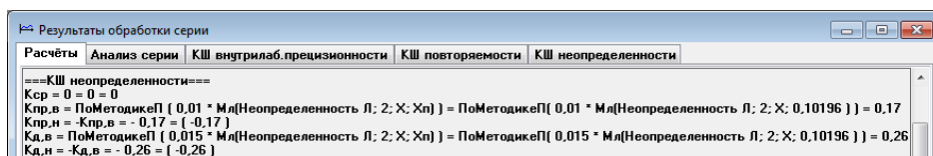


Рис. 5.34. Отображение расчетов линий карт Шухарта по неопределенности

Примечание

Значения линий ($K_{np,v}$ и $K_{np,n}$), ($K_{d,v}$ и $K_{d,n}$), могут быть неравны по абсолютной величине, такие несимметричные характеристики погрешности допускались по РМГ 76-2004. В настоящее время действующий РМГ 76-2014 не предусматривает представления несимметричных показателей точности для методик анализа, поэтому для алгоритмов РМГ 76-2014 линии предупреждения и действия на картах Шухарта точности всегда только симметричные.

Примечание

Карты Шухарта в приведенных единицах имеют всегда постоянные значения линий для повторяемости и внутрилабораторной прецизионности – $r_{cp} = R_{cp} = 1,128$; $r_{np} = R_{np} = 2,834$; $r_d = R_d = 3,686$; для точности (неопределенности) – $K_{cp} = 0$, $K_{np} = 1$, $K_d = 1,5$.

б) Карта Шухарта повторяемости.

Карта Шухарта повторяемости отображается на вкладке "КШ повторяемости" формы "Результаты обработки серии" (рис. 5.35).

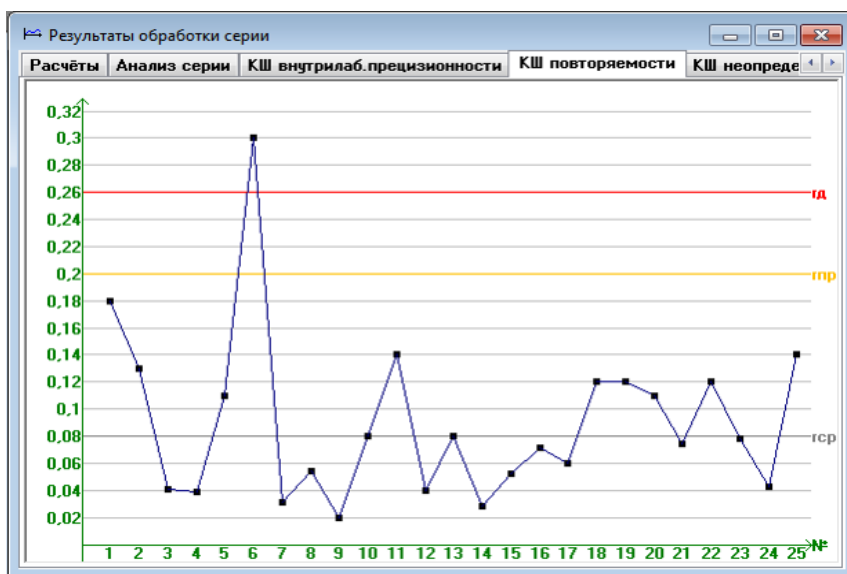


Рис. 5.35. Карта Шухарта повторяемости

Для этой карты на вкладке "Анализ серии" приводятся сообщения о тревожных признаках (рис. 5.36).

Тревожный признак у точки № 6 – "Точка за пределом действия" на "КШ повторяемости" является серьезным признаком. Судя по тому, что результат контрольной процедуры № 6 для расширенной неопределенности (на основе рабочей пробы и пробы с добавкой) и результат внутрилабораторного контроля на основе точки № 6 не сильно отклонились от нулевой линии можно

предположить, что оба результата параллельных определений симметрично отклонились от истинного значения. Лаборатория должна приостановить плановую работу по данной методике, разобраться в причинах отклонения, устранить причины и выполнить дополнительную контрольную процедуру оперативного контроля по контролю повторяемости. Дополнительная процедура оперативного контроля не заносится на карту Шухарта.

Результаты обработки серии		
Расчёты	Анализ серии	КШ внутрилаб.прецизионности
График	№	Предупреждение
КШ внутрилаб.прециз...	14	Точка за пределом действия
КШ внутрилаб.прециз...	15	Точка за пределом действия
КШ внутрилаб.прециз...	15	Две из трёх последовательных точек вышли за предел предупреждения
КШ повторяемости	6	Точка за пределом действия
КШ неопределённости	14	Точка за пределом предупреждения
КШ неопределённости	19	9 точек по одну сторону средней линии

Рис. 5.36. Сообщения о тревожных признаках для серии контрольных процедур по всем показателям качества результатов анализа

При расчете повторяемости на новый период фактическое число контрольных процедур повторяемости будет равно $L_{повт} = 25 - 1 = 24$, вычтена процедура (№ 6) с превышением r_d .

в) Карта Шухарта неопределённости с применением метода добавок.

Карта Шухарта неопределённости отображается на вкладке "КШ неопределённости" формы "Результаты обработки серии" (рис. 5.37).

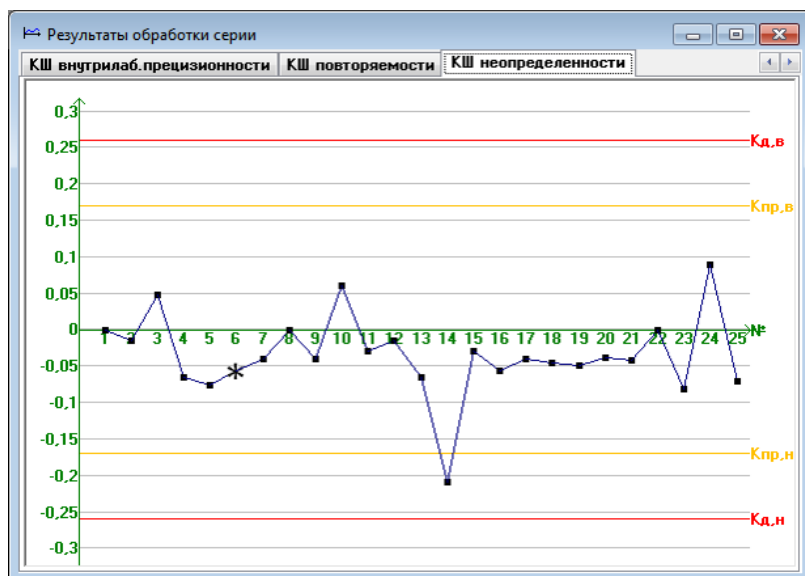


Рис. 5.37. Карта Шухарта неопределённости результатов анализа. Процедура № 6 со "звездочкой" из-за неудовлетворительности результата этой процедуры по повторяемости

Расчёты	Анализ серии	КШ внутрилаб.прецизионности	КШ повторяемости	КШ неопределенности
График	№	Предупреждение		
КШ внутрилаб.прециз...	14	Точка за пределом действия		
КШ внутрилаб.прециз...	15	Точка за пределом действия		
КШ внутрилаб.прециз...	15	Две из трёх последовательных точек вышли за предел предупреждения		
КШ повторяемости	6	Точка за пределом действия		
КШ неопределенности	14	Точка за пределом предупреждения		
КШ неопределенности	19	9 точек по одну сторону средней линии		

Рис. 5.38. Сообщения о тревожных признаках для серии контрольных процедур по неопределенности результатов анализа

Сообщение о том, что "Точка за пределом предупреждения" для 14 точки является серьезным сигналом для лаборатории. Она срочно должна разобратся из-за чего произошло такое существенное отклонение результата контрольной процедуры от норматива контроля и ликвидировать причину отклонения. Можно предположить, что отклонение достаточно случайно, т.к. остальные точки отклоняются от средней линии не более чем 1/2 от норматива контроля. Аналогичный выброс на карте внутрилабораторной прецизионности говорит, о том, что отклонение было в результате анализа рабочей пробы без добавки.

Для этой карты на вкладке "Анализ серии" приводятся сообщения о тревожных признаках (рис. 5.38).

После устранения причины необходимо выполнить дополнительную контрольную процедуру оперативного контроля расширенной неопределенности результатов анализа, если она будет удовлетворительной можно продолжить работу с этой методикой. Результат дополнительной процедуры оперативного контроля, выполненный после устранения причин выхода за предел предупреждения, не заносится на карту Шухарта.

"9 точек по одну сторону средней линии" весьма тревожный признак, тем более кроме этих точек многие другие точки также лежат ниже средней линии. Как покажут дальнейшие расчеты, точки, лежащие ниже средней линии внесут существенную величину в неопределенность смещения лаборатории, что вызовет ее включение в расширенную неопределенность результатов анализа (возможность представления характеристики погрешности в несимметричном виде). Это может считаться основанием для пересмотра всей процедуры выполнения анализа по данной методике в данной лаборатории, так как самой методикой наличие смещения (систематической погрешности) не предусмотрено. Однако следует учесть, что эффект смещения замечен только на фоне фактических данных серии контрольных процедур. Если же выявленное смещение рассматривать на фоне заявленной расширенной неопределенности результатов анализа установленных на данный период, то смещением можно пренебречь, т.к. в целом отклонения от средней линии очень незначительны, почти все точки лежат в первой половинной зоне линии преду-

предждения. Другими словами, при расчете неопределенности смещения на новый период по данным этой серии значение смещения может оказаться существенным, однако, если лаборатория не собирается пересматривать значение расширенной неопределенности на новый период, то на тревожный признак "9 точек", в данном случае, можно не обращать внимания.

Фактическое число контрольных процедур неопределенности $L_{неоп} = 25 - 1 = 24$. Удалена процедура № 6 со звездочкой (из-за превышения r_n).

г) Карта Шухарта внутрिलाбораторной прецизионности.

Карта Шухарта повторяемости отображается на вкладке "КШ внутри-лаб.прецизионности" формы "Результаты обработки серии" (рис. 5.39):

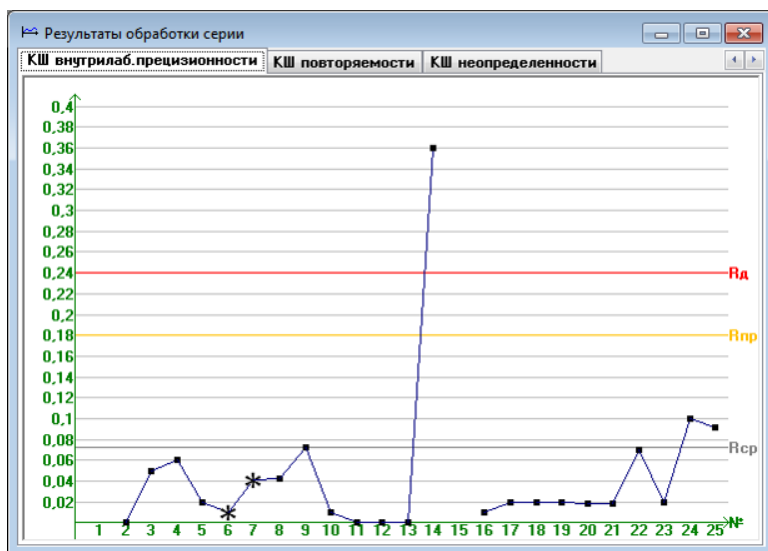


Рис. 5.39. Карта Шухарта внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа

Для этой карты на вкладке "Анализ серии" приводятся сообщения о тревожных признаках (рис. 5.40):

Результаты обработки серии		
Расчёты	Анализ серии	КШ внутрिलाб.прецизионности КШ повторяемости КШ неопреде
График	№	Предупреждение
КШ внутрिलाб.прециз...	14	Точка за пределом действия
КШ внутрिलाб.прециз...	15	Точка за пределом действия
КШ внутрिलाб.прециз...	15	Две из трёх последовательных точек вышли за предел предупрежд
КШ повторяемости	6	Точка за пределом действия
КШ неопределенности	14	Точка за пределом предупреждения
КШ неопределенности	19	9 точек по одну сторону средней линии

Рис. 5.40. Сообщения о тревожных признаках для серии контрольных процедур по внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа

Тревожный признак "Точка за пределом действия" для процедуры № 14 определяется отклонением результата анализа от значения ОК и должна быть рассмотрена в лаборатории. Аналогичный тревожный признак для процедуры № 15 связан с возвращением методики в подконтрольное состояние. В соответствии с правилами РМГ 76-2014 (сноска к пункту 6.3.2.1.2), контрольная процедура по внутрилабораторной прецизионности, следующая за процедурой, у которой текущее расхождение результатов анализа контрольных измерений превышает предел действия (у точки № 14), не рассчитывается, поэтому на карте Шухарта она (процедура у точки № 15) не отображается, и никаких корректирующих действий от лаборатории по поводу процедуры № 15 не требуется.

Тревожный признак "Две из трех последовательных точек вышли за предел предупреждения" в данном случае лишь дублирует выход точек за предел действия. Никаких дополнительных корректирующих действий от лаборатории не требуется.

При расчете прецизионности на новый период фактическое число контрольных процедур внутрилабораторной прецизионности $L_{прец} = 25 - 1 - 2 - 2 = 20$. Результат анализа первой контрольной процедуры не участвует в формировании результата контроля внутрилабораторной прецизионности. Вычтены две процедуры (№ 14, № 15) с превышением R_d и две процедуры (№ 6, № 7) со звездочкой. Звездочки у процедур № 6 и 7 говорят об их сомнительности. Это связано с тем, что при получении результата X_1 для 6-й и X_2 для 7-й процедуры, контроль повторяемости не был успешен.

В целом карта Шухарта по внутрилабораторной прецизионности демонстрирует незначительные разбросы, их большая часть не превышает среднюю линию.

5.4.3.3. Расчет показателей качества результатов анализа лаборатории на новый период

а) Расчеты числа контрольных процедур в серии.

Для достоверного расчета показателей качества такой расчет должен вестись на основе вполне определенного числа удовлетворительных достоверных контрольных процедур, их число определяется РМГ 76, приложение И и К. Число контрольных процедур в серии может быть общее, плановое (предварительное и рекомендуемое) и фактическое.

Общее число контрольных процедур в серии соответствует числу 25, в ЛИС оно указывается в заголовке нижней части журнала "Контрольные про-

цедуры 2.1" –  .

Число плановых процедур необходимо для достоверного расчета показателей качества результатов анализа на новый период действия методики в лаборатории. В ЛИС они рассчитываются формулам (см. п. 5.1.4) на основе, приведенных в п. 6 ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, этим формулам соответствуют таблицы приложения И и формулы приложения К РМГ 76-2014. Минималь-

ное плановое число процедур может быть предварительным, оно рассчитывается на основе информации в справочнике методик анализа (в частности используется плановое число параллельных определений). Результат предварительных расчетов минимальных значений для всех показателей качества в ЛИС можно посмотреть в форме "Значения $L_{мин}$ для серии" (рис. 5.44). Эта форма открывается нажатием на кнопку **$L_{мин}=23$** "Подробная информация о минимальном числе процедур в серии" (рис. 5.41), расположенной в средней части журнала "Контрольные процедуры 2.1". Кнопка появляется на форме "Контрольные процедуры 2.1" только для алгоритмов с расчетом показателей качества. На самой кнопке отображается максимальное из минимальных значений, рассчитанных для различных показателей качества.

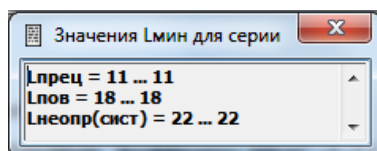


Рис. 5.41. Пример содержания формы "Значения $L_{мин}$ для серии": сведения о минимальном предварительном плановом числе контрольных процедур для каждого показателя качества

Рекомендуемое минимальное плановое число контрольных процедур в серии рассчитывается по тем же формулам ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, но уже по данным конкретной серии, в частности с учетом реального числа параллельных определений результатов анализа в лабораторных журналах.

Фактическое число контрольных процедур рассчитывается на основе общего с учетом особенностей расчета числа контрольных процедур по каждому показателю качества и с учетом исключенных процедур. Фактическое число контрольных процедур сравнивается с рекомендуемым числом. Если фактическое число контрольных процедур по определенному показателю качества меньше минимального рекомендуемого, то при каждой попытке открытия формы "Расчет характеристик для метрологии лабораторий", появляется форма "Проверка числа контрольных процедур" (рис. 5.42), в которой приводится сообщение о том, что фактическое число контрольных процедур по такому-то показателю, меньше рекомендуемого числа.

б) Расчет показателей качества результатов анализа.

Конечным результатом контроля стабильности результатов анализа является представление и (если надо) установление расчетных, экспериментально обоснованных, показателей качества результатов анализа в конкретной лаборатории на новый период. Вначале рассчитываются стандартные неопределенности (СКО) показателей качества, затем на основе их интервальные показатели качества: повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности, смещения и расширенная неопределенность результатов анализа.

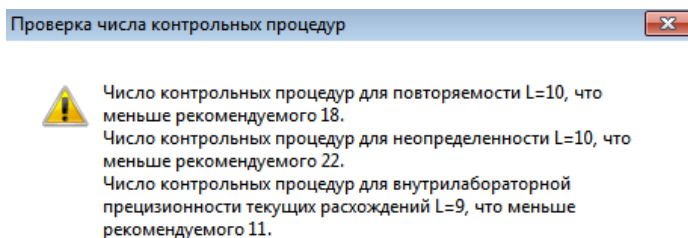


Рис. 5.42. Сообщение о недостаточном количестве фактических процедур относительно числа рекомендованных процедур в некоторой серии

Порядок расчета показателей качества выполняется одинаково, не зависимо от формы контроля стабильности (карты Шухарта, периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа, выборочной статистический контроль). Для достоверности расчета число фактических процедур контроля должно быть не ниже минимально рекомендуемого числа контрольных процедур по всем показателям.

в) Расчет стандартной неопределенности повторяемости в относительных величинах.

в.1. Повторяемость на новый период рассчитывается на основе контрольных определений рабочей пробы без добавки. В каждой контрольной процедуре рассчитываются среднеарифметический результат (X_{np}), результат контрольной процедуры повторяемости (r_k) и выборочная дисперсия (S_l^2) результата единичных определений по формуле (Б.2). Для процедуры № 3 расчет дисперсии выглядит следующим образом:

$$S_l^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{np,i} - X_{np})^2}{n-1} = ((0,097 - 0,095)^2 + (0,097 - 0,099)^2) / (2 - 1) = 0,002^2 + 0,002^2 = 0,000008.$$

Этот результат расчета выборочной дисперсии результата единичного определения отображается в окне "Расчет" (рис. 5.43).

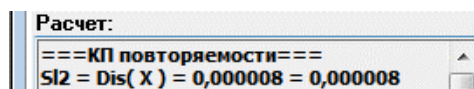


Рис. 5.43. Расчет выборочной дисперсии повторяемости для контрольной процедуры № 3

в.2. Расчет стандартной неопределенности повторяемости $u_{r,omi}$ ($\sigma_{r,omi}$) в относительных величинах на новый период включает в себя:

- суммирование не отброшенных дисперсий S_l^2 по всей серии;
- сумма ($S_l^{2,'}$) делится на число не исключенных процедур;
- из результата извлекается квадратный корень по формуле (Б.4) для расчета величины S_r .

Величина S_r в соответствии с формулой (Б.5) приравнивается стандартной неопределенности (СКО) повторяемости результатов анализа лаборатории ($S_r = u'_{r,л} = 0,006570$).

Расчет стандартной неопределенности повторяемости $u_{r,отн}$ в относительных величинах выполняется по формуле:

$$u'_{r,л} = 100 * S_r / X_{пр,ср} = 100 * 0,006570 / 0,10204 = 6,438651 = 6,4 \%$$

В ЛИС в форме "Расчет характеристик для метрологии лаборатории" расчет стандартной неопределенности повторяемости в относительных величинах отображается следующим виде (рис. 5.44).

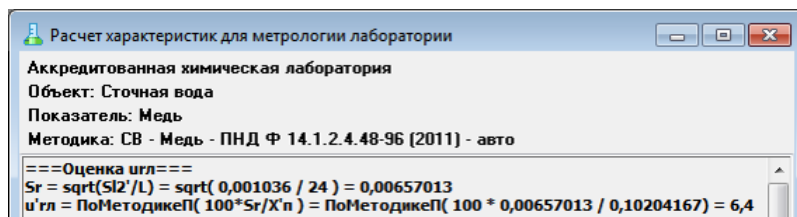


Рис. 5.44. Расчет стандартной неопределенности повторяемости в относительных процентах на новый период

г) Расчет стандартной неопределенности внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа в относительных величинах.

Определение стандартной неопределенности внутрिलाбораторной прецизионности результатов анализа в относительных величинах ($u'_{R,л,отн}$) по формуле (34) или (Л2) РМГ 76-2014 с округлением результата в соответствии с требованием методики анализа (рис. 5.45):

$$u'_{R,л,отн} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{l=2}^L (R_{к,отн})^2}{2L}} = 100 \sqrt{\frac{0,037541}{2 \cdot 19}} = 3,1 \%$$

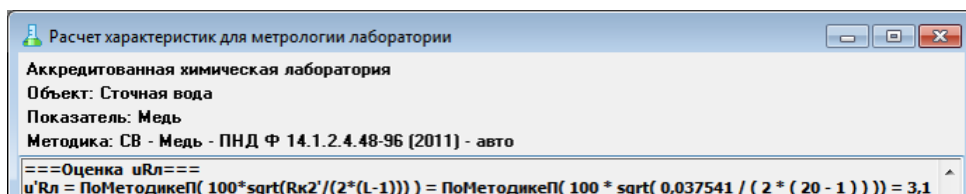


Рис. 5.45. Расчет стандартной неопределенности внутрिलाбораторной прецизионности в относительных величинах на новый период. Число процедур на одну меньше за счет того, что 1-я процедура не участвует

д) Определение стандартной неопределенности смещения результатов анализа.

Вначале рассчитывается значение смещения результатов анализа лаборатории в относительных величинах ($\theta'_{л,отн}$) как суммацию результатов процедур контроля неопределенности (K'_k), деленный на число не отброшенных контрольных процедур по формуле (38, Л.4) РМГ 76-2014:

$$\theta'_{л,отн} = \left| 100 * \frac{K'_k}{L} \right| = \left| 100 * \frac{-0,817}{24} \right| = -3,40416667.$$

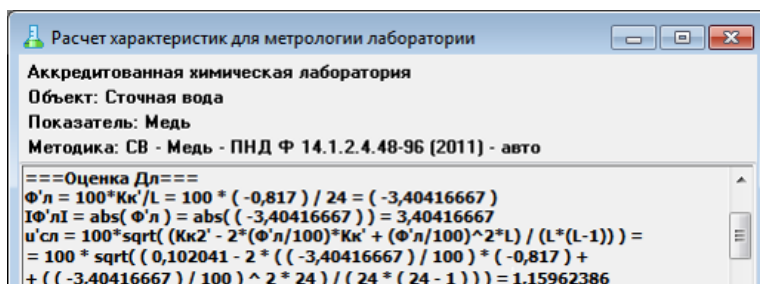


Рис. 5.46. Расчет стандартной неопределенности смещения результатов анализа в относительных величинах на новый период

Далее определяется стандартная неопределенность значения смещения результатов анализа в относительных величинах ($u_{\theta,л,отн}$) по формуле (39, Л.4) из РМГ 76-2014:

$$u_{\theta,л,отн} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L \left(K'_{к,отн} - \frac{\theta'_{л,отн}}{100} \right)^2}{L(L-1)}} = 1,15962386.$$

Этот расчет (по преобразованной формуле) в форме "Расчет характеристик для метрологии" отображается следующим образом (рис. 5.46).

е) Расчет расширенной неопределенности результатов анализа.

е.1. После расчета значения смещения результатов анализа лаборатории в относительных величинах и стандартной неопределенности смещения проводится проверка по критерию Стьюдента. Рассчитывается фактический критерий Стьюдента по формуле (41, Л.6):

$$t = \frac{|u_{\theta,л,отн}|}{u_{л,отн}} = 3,40416667 / 1,15962386 = 2,936.$$

рассчитывается степень свободы $f = L - 1 = 24 - 1 = 23$ и табличный критерий Стьюдента ($t_{табл}$). Для $f = 23$ по таблице Г.2 РМГ 76-2014 табличный критерий Стьюдента равен 2,07.

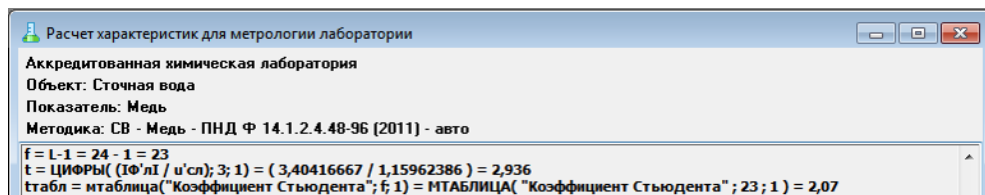


Рис. 5.47. Расчеты степени свободы и коэффициентов Стюдента

е.2. Так как фактический критерий Стюдента получился больше табличного ($t > t_{табл}$), то расширенная неопределенность смещения результатов анализа в относительных единицах рассчитывается по формуле (Л10)

$$U'_{\theta, \text{л,отн}} = 2\sqrt{(\theta'_{\text{л,отн}})^2 + (u'_{\theta, \text{л,отн}})^2} = 2\sqrt{3,40416667^2 + 1,15962386^2} = 7,1925178 = 7,19.$$

е.3. Оценка расширенной неопределенности результата анализа в относительных величинах на новый период. Так как получилось, что ($t > t_{табл}$), то расчет расширенной неопределенности в относительных единицах РМГ 76-2014 рекомендует проводить по формуле (Л.14)

$$U'_{\text{л,отн}} = 2\sqrt{(u'_{R, \text{л,отн}})^2 + (\theta'_{\text{л,отн}})^2 + (u'_{\theta, \text{л,отн}})^2} = 2\sqrt{3,1^2 + 3,40416667^2 + 1,15962386^2} = 11,61.$$

Результаты расчетов показателей качества на новый период представляются на отдельных вкладках ("ПовторяемостьН Л", "Внутри-лаб.прецизионностьН", "ПравильностиН Л" и "Неопределенности Л") в нижней части формы "Расчет характеристик для метрологии лаборатории". На каждой вкладке представляются:

- значения из вкладки "Метрология методик" справочника методик анализа ЛИС;
- вычисленные значения;
- значения из вкладки "Метрология лабораторий".

На основе этих данных лаборатория оценивает вычисленные значения, сравнивая их с теми, что указаны в методике анализа, и с теми, которые использовались при выполнении данной серии контрольных процедур.

В данном примере только повторяемость близка к исходным величинам. Значение стандартной неопределенности внутрिलाбораторной прецизионности в два раза ниже, чем в нормативном документе на методику. Расширенная неопределенность результатов анализа на новый период, хотя и содержит в себе вклад от смещения, даже с этим смещением тоже ниже в два раза по сравнению с неопределенностью, указанной в методике анализа.

Далее выбор лаборатории должен зависеть от политики лаборатории в области качества результатов анализа по этой методике. Если лаборатория не собирается ужесточать свои метрологические характеристики для этой методики, то лаборатория должна считать результаты контрольных процедур дан-

ной серии весьма удовлетворительными. Но если лаборатория ориентирована на максимальную точность представления своих результатов, то ее должна озаботить выявленная существенная неопределенность смещения, которая не предусмотрена методикой. Лаборатория должна будет провести работу по выявлению факторов, вызывающих смещение. Для этого необходимо провести новую серию контрольных процедур, получить экспериментальные данные для расчета расширенной неопределенности (желательно без вклада смещения).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вопросы и ответы по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа

Вопрос 1. В методике дан один алгоритм контроля точности. Может ли лаборатория использовать другой алгоритм. На какие документы должна ссылаться при этом лаборатория, чтобы оправдать свою самостоятельность?

Ответ. Алгоритмы контроля качества выполнения анализов аккредитованная лаборатория вправе выбирать самостоятельно, исходя из экономической целесообразности и своих возможностей. Алгоритмы, которые отличаются от алгоритмов, приведенных в документе на методику анализа, должны быть описаны в "Руководстве по качеству" или другом документе аккредитованной лаборатории. Если используемый алгоритм соответствует РМГ 76-2014 или ГОСТ ISO/IEC 17025-2019, то в "Руководстве по качеству" можно ссылаться на соответствующие разделы указанных документов.

Вопрос 2. Если методика анализа не аттестована, т.е. нет приписанных характеристик погрешности, то лаборатория должна провести специальный спланированный эксперимент по оценке показателей качества результатов анализа, т.к. не может проводить контроль характеристик погрешности. Эта процедура обязательна?

Ответ. Закон РФ "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009 определяют, что в аккредитованной лаборатории, которая работает с сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны использоваться только аттестованные методики измерений. Лаборатории или метрологическая служба организации может разработать методику анализа, может оценить ее метрологические характеристики, однако аттестацию методики измерений может проводить только юридическое лицо, аккредитованное на право аттестации методики измерений в установленном порядке.

В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 методики должны пройти процедуру валидации или оценки пригодности ее применения в лаборатории.

Если в стандартизированной методики измерений (например, старый ГОСТ) отсутствуют приписанные характеристики погрешности, то лаборатория вправе оценить их, исходя из изложенных в данном документе каких-то нормативов контроля (например, контроля повторяемости или др.) по алгорит-

мам, рекомендуемым РМГ 76-2014 или другими документами. Примеры таких расчетов приведены в разделе 2 настоящего издания. Результаты оценивания метрологических характеристик методики должны быть оформлены протоколом. При использовании таких методик измерений обязательно следует проводить контроль стабильности, чтобы подтвердить или скорректировать характеристики погрешности.

Вопрос 3. Если в документе на методику измерений не заданы алгоритмы контроля, а характеристики погрешности есть, то лаборатория проводит контроль показателей качества результатов анализа. Чем нужно руководствоваться при выборе алгоритма контроля?

Ответ. Выбор алгоритма контроля качества выполнения анализов (при его отсутствии в документе на методику анализа) проводится самой лабораторией, исходя из экономической эффективности, целесообразности и наличия имеющихся средств контроля. Если в лаборатории имеются в наличии стандартные образцы проб анализируемых объектов (например, ГСО нефтепродуктов, ГСО сухого молока, ГСО металлов, ГСО фарша мясного, ГСО почв, ГСО природной воды) или она имеет возможность приобрести или приготовить такие образцы для контроля, то их использование позволяет планировать и проводить в лаборатории не только контроль повторяемости и контроль внутрилабораторной прецизионности, но и контроль точности. При достаточном количестве или объеме таких образцов для контроля можно проводить контроль стабильности путем построения контрольных карт Шухарта (карта повторяемости, карта внутрилабораторной прецизионности, карта точности с использованием ОК).

Такую же работу можно планировать в лаборатории, если есть возможность самим приготовить образцы для контроля с аттестованным содержанием определяемого компонента. Такие образцы, как правило, готовятся на матрице реальных объектов (например, хлеб, сухое молоко и т.д.), в которых предварительно показано отсутствие определяемого компонента (например, мышьяка), с добавлением точно известного количества (концентрации) этого компонента из ГСО, АС или реактива определяемого компонента.

Если в анализируемой пробе содержится определяемый компонент (например, цинк или медь в пищевых продуктах), то предпочтительнее для контроля точности использовать метод добавок.

Если содержание определяемого компонента в пробе велико, т.е. находится вблизи верхней границы определяемых содержаний (например, при анализе сточных вод), то тогда предпочтительнее использовать метод разбавления или метод разбавления с добавкой для контроля точности результатов анализа.

Если в лаборатории нет возможности использовать выше перечисленные образцы для контроля точности, то лаборатория может планировать только контроль повторяемости и контроль внутрилабораторной прецизионности с использованием реальных рабочих проб. В таких случаях особенно важно участие лаборатории в МСИ.

Проводить контроль стабильности по РМГ 76-2014 рекомендуется по разным алгоритмам:

- построение контрольных карт;
- ВСК по АП;
- ПППА.

Выбор этих алгоритмов определяется самой лабораторией, исходя из своих возможностей.

Например, для контрольных карт необходимо иметь около 30 результатов контрольных процедур, а для ПППА – всего 6–7. ВСК по АП можно проводить для подведения итогов работы лаборатории за определенный период (год, 3 года, 5 лет и т.д.). Как правило, в аналитических химических лабораториях планируется построение контрольных карт Шухарта.

На первом этапе планирования работ по контролю стабильности лучше использовать следующие алгоритмы с построением контрольных карт:

- контроля повторяемости;
- контроля внутрिलाбораторной прецизионности.

Контроль точности зависит от алгоритма. Его можно проводить или по ПППА, или с построением карт.

Вопрос 4. Как по воздуху атмосферному и рабочей зоны вести внутрिलाбораторный контроль, если на него нет нормативного документа?

Ответ. Воздух атмосферный и воздух рабочей зоны относится к нестабильным и невоспроизводимым объектам анализа. Приготовление образцов для контроля таких объектов невозможно или сильно затруднено. Методики анализа таких объектов часто не содержат указаний о проведении параллельных определений, следовательно, нет необходимости проведения контроля повторяемости. Можно планировать контроль внутрिलाбораторной прецизионности с использованием незначительно отличающихся реальных рабочих проб.

Можно также проводить контроль стабильности градуировочного графика, который гарантирует только качество этапа измерения аналитического сигнала измерительного прибора, но не отвечает за этапы отбора и предварительной подготовки проб.

При отсутствии нормативных документов по контролю качества результатов анализа аккредитованная лаборатория обязана прописать все алгоритмы контроля в "Руководстве по качеству" своей лаборатории.

Вопрос 5. Можно ли для организации внутрिलाбораторного контроля для методик с постоянными абсолютными значениями характеристик погрешности в поддиапазонах концентраций использовать несколько ОК с разными аттестованными значениями?

Ответ. Если в методике диапазон определяемых концентраций разбивается на поддиапазоны, то в каждом поддиапазоне приписанные характеристики погрешности или ее составляющие имеют различные значения (или в абсолютных или в относительных единицах). Если необходимо рассчитать

для каждого поддиапазона показатели качества результатов анализа, то на каждый поддиапазон необходимо организовать отдельную серию контрольных процедур с одним или несколькими ОК в поддиапазоне. Если необходимо контролировать стабильность результатов анализа во всем диапазоне измерений, то можно использовать ОК в разных поддиапазонах, при этом использовать алгоритм построения карт Шухарта в приведенных единицах.

В случае, если абсолютная характеристика погрешность одинакова в каком-то поддиапазоне, то для построения контрольной карты Шухарта (карты точности) в единицах определяемых содержаний можно использовать несколько ОК с различными аттестованными значениями содержаний, поскольку результат всех контрольных процедур $K_k = |X_{np} - C|$ сравнивается с одним и тем же нормативом $K = \Delta$, одинаковым для используемых ОК.

Вопрос 6. Как правильно организовать внутрилабораторный контроль, если результаты контрольных измерений рабочей пробы находятся в пределах диапазона измерения методики, а проба с добавкой или разбавленная проба выходит за пределы диапазона измерений методики?

Ответ. Серия экспериментов по результатам анализов в контрольных процедурах должна быть спланирована так, чтобы результаты попали в контролируемый выбранный поддиапазон концентраций. Результат анализа, который находится за пределами поддиапазона, должен быть отброшен или использован в другой серии.

Если результат анализа пробы с добавкой выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, то лучше использовать другой алгоритм (например, метод варьирования навески, разбавления или метод разбавления с добавкой) для контроля точности результатов анализа. В единичном случае (при оперативном контроле), если эксперимент уже проведен и результат контрольного определения уже получен, то норматив контроля можно рассчитать, если принять, что характеристика погрешности результата пробы с добавкой в относительных величинах равна относительной погрешности для максимальной концентрации компонента, определяемой по данной методике.

Если результат разбавленной пробы выходит за нижнюю границу диапазона определяемых концентраций, то у пользователей данной методики измерений должна быть полная уверенность, что по этой методике измерений можно получить результат меньше нижней границы диапазона концентраций. Если разработчик методики измерений такой гарантии не дал, то в этом случае лучше использовать алгоритм контроля точности по методу добавок. Для единичного случая (при оперативном контроле) можно принять, что характеристика погрешность результата разбавленной пробы в относительных процентах равна погрешности в нижней точке диапазона определяемых концентраций в относительных процентах.

Вопрос 7. У нас такая ситуация. Мы определяем ртуть на анализаторе ртути "Юлия 2". Пробоподготовка делается по отдельной методике, в которой

нет никаких данных по погрешности, по повторяемости и др. Но в паспорте на сам прибор есть погрешность измерения самого прибора, для разных диапазонов, прописана также процедура проведения его градуировки и поверки. Можно ли нам приравнять погрешность измерения прибора к погрешности методики? И где это документально прописано? На какой документ нам сослаться?

Ответ. Однозначно – НЕЛЬЗЯ! Погрешность прибора и характеристика погрешности методики – это разные понятия и значения. На примере хроматографа: погрешность прибора равна 3–5 %, а характеристика погрешности методики измерений составляет 25–30 %. Поэтому вы должны приобрести аттестованную методику измерений и по ней работать. Или самим начать работу для сбора экспериментальных данных, чтобы потом заключить договор с соответствующей организацией об аттестации методики измерений.

Вопрос 8. Нам необходимо внедрить методику анализа для сжиженного газа по ГОСТ Р 55997-2014 "Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение метанола методом газовой хроматографии". У нас нет стандартных образцов. Есть только рабочие пробы, соответственно оценить мы можем только показатель повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности. Можно ли оценить эти показатели и на этой основе приписать характеристику погрешности методике? Или возможен какой-нибудь другой вариант?

Ответ. Да, с использованием ваших рабочих проб вы можете оценить только показатели повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности. Показатель правильности можно оценивать только в том случае, если известно опорное значение. Можете ли вы дать ваш образец другой лаборатории? Тогда, в принципе, результат той лаборатории вы сравниваете со своим и при отсутствии систематики, общую погрешность вы рассчитаете как удвоенную случайную.

Вопрос 9. На всех семинарах по метрологии утверждается, что "при исследовании проб с содержанием компонента выше верхней границы диапазона определений, результату количественного химического анализа приписывается погрешность диапазона, соответствующего наиболее высокому содержанию определяемого компонента". Подскажите пожалуйста, на какой нормативный документ можно при этом сослаться.

Ответ. Такой документ нам не известен. Этот негласное правило. И им можно пользоваться только в том случае, если в документе на методику есть фраза о том, что разрешается проводить разбавление пробы.

Вопрос 10. Помогите разобраться: в ГОСТе 32195-2013 "Корма. Комбикорма. Метод определения содержания аминокислот" в пункте 11 "Прецизионность" в таблицах приведены значения повторяемости и воспроизводимости для нескольких видов корма и ингредиентов, а если у нас анализиру-

ется корм для кур-несушек и шрот соевый или подсолнечный? Как мне посчитать погрешность? Где взять стандартное отклонение повторяемости по другим видам корма или рассчитать СКО по одному параллельному определению?

Ответ. ГОСТ 32195-2013 создан не нашими разработчиками, а путем аутентичного перевода стандарта ISO. За рубежом нет наших требований и законов. Поэтому свои стандарты они внедряют у себя в каждой лаборатории, т.е. проводят валидацию или проверку пригодности методики. При этом оценивают показатели точности результатов измерений, которыми потом и пользуются при необходимости. Что ими получено, то и приведено в стандарте.

В наших условиях (в зависимости от сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений) необходимо пользоваться аттестованными или валидированными методиками анализов. Поэтому вам также необходимо внедрить ГОСТ у себя, т.е. провести валидацию или проверку пригодности методики. При этом надо оценивать показатели точности результатов измерений для **всех объектов**, которые вы будете анализировать. Надо показать, что ваши показатели точности результатов измерений не превышают указанных в ГОСТе для единичных объектов. Это очень большая и кропотливая работа, но так надо делать.

Вопрос 11. Какой алгоритм выбрать при внедрении методики: по РМГ 76-2014 (спецэксперимент по Приложению Б) или по Р 50.2.060-2008, чем они отличаются?

Ответ. Отличаются по ряду моментов:

- а) Прежде всего Р 50.2.060-2008 рекомендуется для проведения в условиях повторяемости, т.е. весь эксперимент можно выполнить за полдня и, в случае положительного результата, в этот же день ввести методику в эксплуатацию. Спецэксперимент по Приложению Б РМГ 76-2014 выполняется в условиях внутрилабораторной прецизионности и может выполняться в течение месяца.
- б) Из вышесказанного следует, что Р 50.2.060-2008 можно использовать только для методик анализа, если метод анализа хорошо освоен лабораторией. Например, лаборатория использует ряд газохроматографических методик и собирается внедрить новую методику анализа на основе того же метода на том же оборудовании.
Но если той же лаборатории надо внедрить методику на основе нового метода, например, тонкослойной хроматографии, то в этом случае одним днем никак не обойтись: надо закупить оборудование (посуду, реактивы), обучить сотрудника, если сменная работа, то нескольких сотрудников. В этом случае естественен спецэксперимент по РМГ 76-2014.
- в) Внедрение методике по Р 50.2.060-2008 дает возможность начать работу по этой методике, но это только начало внедрения методики, т.к. результаты анализа сопровождаются характеристикой погрешности

(расширенной неопределенностью), взятой из методики анализа. Окончательное внедрение будет завершено, когда лаборатория получит экспериментально обоснованные значения характеристик погрешности (расширенной неопределенности) своих результатов анализа. Для этого лаборатория должна вести плановый оперативный контроль и строить карту Шухарта. Если карта Шухарта строится без серьезных тревожных признаков, то, после набора необходимого количества контрольных процедур, лаборатория может рассчитать показатели качества результатов анализа на новый период и ввести в действие методику, оформив "Протокол установленных показателей качества результатов анализа при реализации методики анализа в лаборатории" по форме А.5 (А.6) Приложения А РМГ 76-2014.

Если внедрение методики проходит по РМГ 76-2014, то после окончания спецэксперимента, рассчитываются показатели качества результатов анализа и оформляются аналогичным протоколом установленных показателей качества на новый период.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Соловьев Ю.И.* Становление химии как науки. Всеобщая история химии. – М. : Наука, 1983. – 464 с.
2. *Дымов С.Т., Быков З.Н.* Качество продукции и технический контроль производ-ства. – М.–Л. : ОНТИ НКТП, 1935. – 166 с.
3. *Иольсон Л.М.* Заводские химические лаборатории. Проектирование, обо-рудование, организация. – М.–Л. : Гл. ред. лит. по цв. металлам, 1937. – 315 с.
4. *Виноградов А.В.* Организация заводских лабораторий в химической про-мышленности. – М.-Л. : Госхимиздат, 1948. – 191 с.
5. *Снесарев К.А., Зараковская А.И., Воробьева М.Т.* Метрологические осно-вы аналитического контроля химических производств. – М.-Л. : Гослес-бумиздат, 1960. – 206 с.
6. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе ве-щества. М. : Физматиздат, 1960. – 430 с.
7. *Левин С.Ф., Маркова Е.В.* В.В. Налимов и современная концепция анали-тических измерений // Главный метролог. – 2010. – № 5. – С. 44–51.
8. *Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.Н.* Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М. : Металлургия, 1998. – 200 с.
9. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система. – М. : Химия, 1981. – 264 с.
10. *Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л.* Обеспечение качества результа-тов химического анализа. – М. : Наука, 1993. – 165 с.
11. *Панева В.И., Макулов Н.А., Короткина О.Б.* Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. – М. : Машиностроение, 1987. – 73 с.
12. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества количественного хи-мического анализа. – М. : Химия, 2001. – 263 с.
13. *Александров Ю.И.* Спорные вопросы современной метрологии в химиче-ском анализе. – СПб. : Изд. им. Н.И. Новикова, 2003. – 303 с.
14. *Калмановский В.И.* Метрология для химиков. – Н. Новгород : Изд. Ю.А. Николаев, 2007. – 132 с.
15. *Пономарева О.Б., Шпакова С.П.* Методическое обеспечение работ по аккредитации аналитических лабораторий // Заводская лаборатория. Ди-агностика материалов. – 2010. – № 8. – С. 61–65.

16. Семененко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. – М. : Изд. Стандартов, 1990. – 288 с.
17. Бегунов А.А. Метрология. Аналитические измерения в пищевой и перерабатывающей промышленности : учеб. для вузов. – СПб. : ГИОРД, 2014. – 440 с.
18. Пикула Н.П., Бакибаев А.А., Слепченко Г.Б. Метрологическое обеспечение и контроль качества химического анализа : учеб. пособ. – Томск : ТПУ, 2012. – 216 с. – (URL: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2013/m084.pdf>).
19. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. – М. : Изд-во МИТХТ, 2014. – 424 с.
20. Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. / пер. с англ. ; под ред. Р. Кельнера, Ж.М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М. : Мир ; Издательство АСТ, 2004.
21. Основы аналитической химии : учеб. пособ. для вузов / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высшая школа, 1999. – 497 с.
22. Основы аналитической химии. Практическое руководство / под ред. Ю.А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2001. – 463 с.
23. Руководство по выражению неопределенности измерения / пер. с англ. – СПб. : ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999.
24. Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. англ. – СПб. : ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 149 с.
25. Кадис Р.Л. Метрологический и статистический смысл понятия "точность" в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенность измерений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – № 2. – С. 53–60.
26. Валидация аналитических методик / пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Г.Р. Нежиховского ; Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. с англ. яз. 3-го изд. под ред. Р.Л. Кадиса. Руководства для лабораторий. – СПб. : Профессия, 2016. – 312 с.
27. Дворкин В.И., Болдырев И.В. Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – № 4. – С. 55–61.
28. Терещенко А.Г. Округление результатов расчетов в лабораторных информационных системах // Современная лабораторная практика. – 2014. – № 1. – С. 2–9.
29. Болдырев И.В. О некоторых распространенных ошибках, допускаемых лабораториями при оформлении протоколов испытаний // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – № 2 – С. 60–64.

30. *Исаев Л.К., Малинский В.Д.* Метрология и стандартизация в сертификации. – М. : Изд-во стандартов, 1996. – 172 с.
31. *Крылова Г.Д.* Основы стандартизации, сертификации, метрологии : учебник для вузов. – М. : Аудит, ЮНИТИ, 1998. – 479 с.
32. *Гусарова С.Н., Инкин А.С., Белова М.М.* Применение положений стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 в практике испытательных лабораторий // Партнеры и конкуренты. – 2006. – № 1. – С. 9–16.
33. Требования к компетентности лабораторий, осуществляющих аналитический контроль. Раздаточные материалы к семинару-совещанию. – Екатеринбург-Краснодар : УНИИМ, КубГУ, 2005. – 65 с.
34. Учебное пособие по специальности "Контроль качества результатов анализа в лабораториях аналитического контроля с учетом требований стандартов ГОСТ Р ИСО 5725, ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025:2006, ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011-2008, РМГ 76". – Екатеринбург : Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебная), Уральский филиал, 2010. – 77 с.
35. *Водбольская Н.А.* Контроль и управление качеством результатов анализа : метод. пособ. – Челябинск : Изд. ЧФ ПЭИпк, 2003. – 97 с.
36. *Смагунова А.Н., Шмелева Е.И., Швецов В.А.* Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории : метод. руководство. – Новосибирск : Наука, 2008. – 60 с.
37. *Причард Э., Барвик В.* Контроль качества в аналитической химии / пер. с англ. под ред. И.В. Болдырева. – СПб. : Профессия, 2011. – 320 с.
38. Внутренний контроль качества (Тролльбук). Руководство для аналитических лабораторий / пер. с 4-го англ. изд. под ред. И.В. Болдырева. – СПб. : Профессия, 2015. – 80 с.
39. *Терещенко А.Г., Пикула Н.П., Толстихина Т.В.* Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 312 с.
40. Разработка лабораторной информационно-управляющей системы / *О.В. Терещенко, А.Г. Терещенко, В.А. Терещенко* и др. // Известия ТПУ. – 2006. – Т. 309, № 4. – С. 168–172.
41. *Дворкин В.И.* Внутрिलाбораторный контроль качества химического анализа и компьютерная программа "QControl" // Партнеры и конкуренты. – 2000. – № 4. – С. 30–39.
42. *Терещенко А.Г.* Новый специфический тревожный признак при анализе карт Шухарта // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 12. – С. 61.
43. *Терещенко А.Г., Янин А.М.* Лабораторные информационные системы на отечественном рынке // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2006. – № 7. – С. 12–16.

44. Организация внутрिलाбораторного контроля качества анализа на базе ЛИС "Химик-аналитик" / *А.Г. Терещенко, Т.В. Толстихина, В.В. Соколов* и др. // Партнеры и конкуренты. – 2004. – № 10. – С. 41–46.
45. *Куцевич И.В.* Специализированное программное обеспечение для автоматизации процедур внутрिलाбораторного контроля качества результатов количественного химического анализа // Современная лабораторная практика. – 2008. – № 3. – С. 37–46.
46. Всероссийская школа-семинар. "Лабораторные информационные системы: их роль в обеспечении требований стандартов и контроля качества измерений": сборник трудов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – 167 с.
47. *Андрющенко Р.А., Юрдик А.В.* Лабораторная информационная система контроля качества STARLIMS // Современная лабораторная практика. – 2008. – № 2. – С. 29–31.
48. *Гребенева М.Г., Лысков Е.Н.* Внедрение ЛИС: перемены в деятельности сотрудников предприятия // Методы оценки соответствия. – 2013. – № 11. – С. 24–28.
49. *Терещенко А.Г., Толстихина Т.В., Терещенко О.В.* Автоматизация внутрिलाбораторного контроля на базе ЛИС "Химик-аналитик" // Законодательная и прикладная метрология. – 2007. – № 2. – С. 34–41.
50. Концептуальная модель конструктора алгоритмов внутрिलाбораторного контроля качества результатов анализа / *С.В. Щелканов, А.Г. Терещенко, А.Л. Юнак* и др. // Автоматизация в промышленности. – 2010. – № 5. – С. 63–65.
51. Разработка конструктора и интерпретатора алгоритмов внутрिलाбораторного контроля качества результатов анализа / *С.В. Щелканов, А.Г. Терещенко, В.П. Григорьев* и др. // Известия ТПУ. – 2010. – Т. 316, № 5. – С. 162–168.
52. *Дмитриева Е.Ю., Сандакова М.Ю., Черникова Н.В.* Проведение внутрिलाбораторного контроля качества результатов анализа с использованием ЛИС "Химик-аналитик" : учеб.-метод. материалы. – 4-е изд., перераб. и доп. – Томск : Изд-во ТПУ, 2018. – 60 с.
53. *Нестерова Е.С., Терещенко А.Г., Романенко С.В.* Построение градуировочной характеристики с помощью лабораторной информационной системы (ЛИС) "Химик-аналитик" // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов "Высокие технологии в современной науке и технике" / под ред. В.В. Лопатина, А.Н. Яковлева ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во ТПУ, 2014. – С. 258–261.
54. *Терещенко А.Г., Янин А.М.* Автоматизация учета расхода реактивов при использовании лабораторной информационно-управляющей системы // Современная лабораторная практика. – 2012. – № 4. – С. 31–35.

55. *Терещенко А.Г.* Документирование процедуры приготовления растворов в лабораторной информационно-управляющей системе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 72–76.
56. *Петлина М.П., Янин А.М., Терещенко А.Г.* Организация и контроль обслуживания оборудования в лабораториях с использованием лабораторной информационно-управляющей системы // Автоматизация в промышленности. – 2014. – № 8. – С. 46–48.
57. *Мартышевский В.Ю., Терещенко В.А.* Повышение эффективности затрат при выполнении требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 путем внедрения в испытательных лабораториях ЛИС "Химик-аналитик" // Современная лабораторная практика. – 2014. – № 2. – С. 3–7.
58. *Терещенко А.Г., Терещенко В.А.* Переход лабораторий на электронные документы при внедрении лабораторно-информационных систем // Партнеры и конкуренты. – 2006. – № 3. – С. 42–45.
59. *Терещенко А.Г., Нестерова Е.С., Федосеев М.В.* Сравнение результатов автоматического и лабораторного контроля показателей качества водного теплоносителя на АЭС // Энергетик. – 2019. – № 11. – С. 25–26.
60. Опыт применения специализированных программных средств для повышения эффективности химико-аналитических лабораторий / *Е.С. Нестерова, О.А. Дымбрылова, В.А. Терещенко и др.* // Газовая промышленность. – 2019. – № 2. – С. 122–128.
61. *Сафьянов А.С., Терещенко В.А., Лемешонок К.А.* Эволюция моделей автоматизации промышленных предприятий с помощью ЛИС "Химик-Аналитик" // Автоматизация в промышленности. – 2020. – № 8. – С. 15–18.
62. *Дмитриева Е.Ю., Терещенко В.А., Шляхтун А.С.* Опыт и перспективы использования лабораторно-информационной системы в испытательных лабораториях городских водоканалов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2021. – № 1. – С. 12–20.
63. Практическое применение современных технологий автоматизации в лабораториях дочерних обществ ПАО «Газпром» / *А.С. Сафьянов, А.С. Шляхтун, В.А. Терещенко и др.* // Газовая промышленность. – 2022. – № 7. – С. 20–26.
64. *Федосеев М.В., Терещенко В.А., Дмитриева Е.Ю.* Химический контроль на атомных станциях – комплексное решение под управлением лабораторной информационной системы // Автоматизация в промышленности. – 2022. – № 8. – С. 35–38.

Оглавление

Обозначения и сокращения.....	3
Введение.....	8
Глава 1. Химический анализ и его качество.....	10
1.1. Проблема качества химического анализа и компетентности лаборатории.....	10
1.1.1. Исторический аспект становления качества химического анализа.....	10
1.1.2. Химико-аналитические лаборатории.....	12
1.1.3. Оценка состояния измерений и аккредитация лабораторий.....	13
1.1.4. Федеральный государственный метрологический надзор.....	15
1.2. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа.....	18
1.3. Количественный химический анализ и аналитический контроль.....	25
1.3.1. Основные термины и определения.....	25
1.3.2. Специфические особенности количественного химического анализа.....	28
1.4. Метрологические характеристики в аналитическом контроле.....	29
1.4.1. Основные термины и определения.....	29
1.4.2. Погрешность и неопределенность измерений и причины их возникновения.....	34
1.4.3. Характеристики погрешности методики анализа и их составляющие.....	38
1.4.4. Бюджет неопределенности методики измерений.....	41
1.4.5. Формы представления показателей качества методики анализа.....	44
1.4.6. Характеристики погрешности результатов анализа (измерений).....	48
Глава 2. Внедрение и использование методики анализа в лаборатории.....	53
2.1. Жизненный цикл методики анализа.....	53
2.2. Этап внедрения методик анализа в жизненном цикле методики.....	57
2.3. Расчетный способ оценивания метрологических характеристик.....	59
2.4. Экспериментальные методы оценивания метрологических характеристик результатов анализа в лаборатории.....	65
2.5. Использование методики химического анализа в лаборатории.....	70
2.5.1. Способы получения результата химического анализа.....	70

2.5.2. Оценка приемлемости результатов параллельных определений	72
2.5.3. Представление результатов анализа в протоколах	74
2.5.4. Виды лабораторных журналов	77
2.5.5. Контроль метрологических характеристик методики анализа	83
Глава 3. Внутрिलाбораторный контроль качества результатов количественного химического анализа	84
3.1. Качество результатов анализа	84
3.1.1. Качество и обеспечение качества результатов анализа	84
3.1.2. Контроль и управление качеством результатов анализа	85
3.1.3. Организация внутренних проверок и внутрिलाбораторного контроля	88
3.1.4. Оперативный контроль процедуры анализа	89
3.2. Контроль стабильности результатов анализа	97
3.2.1. Основные формы контроля стабильности	97
3.2.2. Серия результатов анализа контрольных процедур, ее элементы и выбор алгоритмов контроля	98
3.2.3. Контрольные карты Шухарта	106
3.2.4. Примеры построения контрольных карт Шухарта	110
3.2.5. Периодическая проверка подконтрольности процедуры анализа	123
3.2.6. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку	126
3.3. Организация планирования внутрिलाбораторного контроля	127
3.4. Взаимосвязь процедур внутрिलाбораторного контроля и проверки стабильности градуировочных характеристик	129
Глава 4. Использование ЛИС "Химик-аналитик" для организации внутрिलाбораторного контроля качества результатов	131
4.1. Общие сведения ЛИС "Химик-аналитик"	131
4.1.1. Общая характеристика ЛИС/ЛИУС "Химик-аналитик"	132
4.1.2. ЛИС "Химик-аналитик" для ВЛК	134
4.1.3. Термины в ЛИС "Химик-аналитик"	135
4.1.4. Структура ЛИС "Химик-аналитик для ВЛК"	138
4.1.5. Защита информации	139
4.1.6. Структура справочников и журналов, участвующих в ВЛК	141
4.2. Планирование отдельной серии контрольных процедур	148
4.2.1. Исходная информация для планирования	148
4.2.2. Разработка плана использования ЛИС при реализации отдельной серии результатов анализа контрольных процедур	149
4.3. Оперативный контроль процедуры анализа с применением образцов для контроля. Пример № 1	152
4.3.1. Исходные данные	152
4.3.2. Использование существующих записей в справочниках	154

4.3.3. Создание серии контрольных процедур для оперативного контроля	157
4.3.4. Ввод результатов анализа в лабораторный журнал	158
4.3.5. Вставка результатов анализа из лабораторного журнала в журнал "Контрольные процедуры 2.1"	160
4.3.6. Создание контрольной процедуры в журнале "Контрольные процедуры 2.1"	164
4.3.7. Представление результатов оперативного контроля в виде документов лаборатории	165
4.4. Ввод исходных данных в справочники, журналы и построение карты Шухарта для контроля точности, внутрिलाбораторной прецизионности и повторяемости с использованием образцов для контроля. Пример № 2.	166
4.4.1. Исходные данные	166
4.4.2. Справочник "Объекты анализа" ЛИС "Химик-аналитик"	168
4.4.3. Справочник "Методики анализа"	169
4.4.4. Справочник "Контрольные точки"	172
4.4.5. Справочник "Алгоритмы контроля ВЛК 2.1"	173
4.4.6. Справочник "Лаборатории"	175
4.4.7. Работа с лабораторными журналами	175
4.4.8. Журнал "Контрольные процедуры 2.1"	177
4.4.9. Создание документа ЛИС	184
4.5. Контроль точности с применением метода разбавления совместно с методом добавок. Пример № 3.	187
4.5.1. Исходные данные	187
4.5.2. Создание записи для серии контрольных процедур	188
4.5.3. Ввод данных в лабораторные журналы и формирование контрольных процедур	189
4.6. Оценка экономической эффективности ЛИС "Химик-аналитик" для внутрिलाбораторного контроля.	191
Глава 5. Детальное рассмотрение примеров по алгоритмам внутрिलाбораторного контроля	194
5.1. Общие положения ВЛК	194
5.1.1. Взаимосвязь оперативного контроля и контроля стабильности	194
5.1.2. Планирование процедур оперативного контроля	195
5.1.3. Планирование процедур для построения карт Шухарта	196
5.1.4. Расчет минимального числа процедур, необходимых для оценки показателей качества результатов анализа на новый период	199
5.1.5. Расчет показателей точности результатов анализа на новый период	200
5.1.6. Тревожные признаки контрольных карт для контроля точности	202
5.2. Алгоритм с применением метода добавок.	
Общая характеристика. Оперативный контроль	204
5.2.1. Общая характеристика алгоритма	204

5.2.2. Описание процедуры выполнения оперативного контроля с использованием алгоритма с применением метода добавок, когда проба и добавка являются растворами.....	204
5.2.3. Пример выполнения оперативного контроля процедуры анализа по алгоритму с применением метода добавок. Питьевая вода, добавка на основе ГСО в виде раствора.....	209
5.2.4. Особенности приготовления пробы с твердой добавкой реактива.....	213
5.3. Пример реализации алгоритма с применением метода добавок в приведенных величинах	214
5.4. Пример построения карты Шухарта (метод добавок) в относительных величинах, расчеты и отражение расчетов в ЛИС "Химик-аналитик".....	220
5.4.1. Исходные данные: методика, алгоритм, результаты анализов.....	220
5.4.2. Порядок заполнения ЛИС "Химик-аналитик" для создания серии контрольных процедур.	223
5.4.3. Обработка и представление результатов по серии контрольных процедур в ЛИС.	224
Приложение.....	248
Литература	255
Summary	265

Популярно про погрешность и неопределенность

Купил охотник новое ружье-дробовик (купил новую методику) и решил его опробовать (верифицировать методику) в тире. При выстрелах дробинки распределились по мишени определенным образом. Так как истинное значение цели (аттестованное значение ГСО) известно – центр мишени, то охотник может определить точность выстрела через погрешность: она равна разнице между центром распределения дробинки (например, в диаметр 10 см попадают 95% дробинки) и центром мишени (например, эта разница равна нулю).

Натренировался охотник (внедрил методику измерений) и пошел с друзьями на охоту в лес за зайцами. Увидел бегущего зайца – стреляет и, не подходя к зайцу, говорит друзьям, что он попал в зайца, так как в момент выстрела направление ружья совпадало с зайцем, размеры зайца больше 10 см, то с вероятностью 95% он попал в зайца. На зайце нет мишени, он постоянно перемещается, поэтому истинное нахождение зайца в момент выстрела охотнику неизвестно, поэтому говорить о погрешности нельзя. Но охотнику известно направление его выстрела (результат измерения), есть натренированная рука с ружьем (внедренная методика) и он может говорить о гарантированной точности выстрела (точности результата, выраженной через неопределенность).

SUMMARY

A.G. Tereshchenko, N.P. Pikula

INTRALABORATORY QUALITY CONTROL OF RESULTS OF CHEMICAL ANALYSIS

*The Manual is recommended
for advanced training the staff of testing laboratories
Edition 2. Revised and Enlarged*

The main stages of work on organizing the internal quality control of the results of chemical analysis in testing laboratories are considered. Metrological problems of quantitative chemical analysis are reflected. The control of the stability of the measurement results using the Shewhart control charts is described in details. Examples of calculation variants are given when using various quality control algorithms for analysis of the results. The use of the laboratory information system "Chemist-analyst" for the purposes of intralaboratory control is shown.

The book is intended for students of advanced training, employees of testing laboratories, as well as for teachers and students of chemical and chemical-technological specialties at universities and colleges.

Издательство "STT" является одним из лидеров научного книгоиздания в Сибирском регионе, консультирует по вопросам защиты авторских прав, организации выпуска научной периодики и распространению научных книг и журналов в России и за рубежом. С 2014 года является официальным представителем британского издательства *Red Square Scientific*, специально ориентированного на российских авторов и российское научное содержание. Это облегчает российским ученым публикации за рубежом и делает их работы широко доступными для мирового научного сообщества.

Лучшие книги, выпущенные Издательством "STT", находятся в крупнейших библиотеках мира – National Library of Medicine (USA), The British Library (UK), Library of Congress (USA) и в The US Patent Bureau (USA), что обеспечивает их размещение в мировых базах данных.

Scientific & Technical Translations



PUBLISHING

Россия, 634028, г. Томск, проспект Ленина 15Б-1

Тел.: (3822) 421-455

E-mail: stt@sttonline.com

МИР ЖДЕТ ВАШИ КНИГИ!

Учебное издание

ТЕРЕЩЕНКО Анатолий Георгиевич
ПИКУЛА Нина Павловна

**ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА
РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

2-е издание, исправленное и дополненное

Дизайн – Ю.А. Алексеева
Верстка, корректура – Ю.А. Алексеева
Редактирование – С.В. Алексеев, С.С. Третьякова

Издательство «СТТ»
(Scientific & Technical Translations)
Россия, 634028, г. Томск, проспект Ленина, 15Б–1
Тел.: (3822) 421-455
E-mail: stt@sttonline.com

Scientific & Technical Translations



ИЗДАТЕЛЬСТВО

Формат 70х100/16. Усл. п. л. 21,6. Уч.-изд. л. 12,5.
Бумага SvetoCory. Гарнитура Times New Roman, Arial. Печать цифровая.
Тираж 300 экз. Заказ № 691.