

А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина

# **ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО

**БИНОМ**

УДК 542 + 004.9  
ББК 24.4в6  
Т35

*Электронный аналог печатного издания:* Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы / А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 312 с. : ил. — (Методы в химии).

*Серия основана в 2003 г.*

**Терещенко А. Г.**

Т35 Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы [Электронный ресурс] / А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина. — 2-е изд. (эл.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 312 с. : ил. — (Методы в химии).

ISBN 978-5-9963-1476-8

В научном издании обсуждается порядок работы по организации внутреннего контроля качества результатов анализа испытательных лабораторий. Подробно описан метод контроля стабильности результатов измерений с использованием контрольных карт Шухарта. При этом особое внимание уделено использованию лабораторной информационной системы для реализации внутрिलाбораторного контроля.

Для сотрудников испытательных и аналитических лабораторий, а также студентов и преподавателей учебных заведений высшего и среднего профессионального образования химико-технологического и метрологического направлений.

УДК 542 + 004.9  
ББК 24.4в6

**По вопросам приобретения обращаться:  
«БИНОМ. Лаборатория знаний»  
Телефон: (499) 157-5272  
e-mail: [binom@Lbz.ru](mailto:binom@Lbz.ru), <http://www.Lbz.ru>**

ISBN 978-5-9963-1476-8

© БИНОМ. Лаборатория знаний,  
2012

# Интерактивное оглавление

<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	<b>3</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>7</b>
<b>Глава 1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО КАЧЕСТВО</b> .....	<b>9</b>
1.1. Проблема качества химического анализа и компетентности лаборатории .....	9
1.2. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа .....	13
1.3. Количественный химический анализ и аналитический контроль .....	19
1.3.1. Основные термины и определения .....	19
1.3.2. Особенности количественного химического анализа .....	22
1.4. Метрологические характеристики в аналитическом контроле .....	23
1.4.1. Основные термины и определения .....	23
1.4.2. Погрешность и неопределенность результатов измерений и причины их возникновения .....	25
1.4.3. Характеристики погрешности методики .....	29
1.4.4. Характеристики погрешности результатов анализа .....	33
1.5. Результаты количественного химического анализа .....	36
1.5.1. Получение результатов анализа .....	36
1.5.2. Оценка приемлемости результатов анализа .....	37
1.5.3. Представление результатов анализа .....	39
1.5.4. Лабораторные журналы .....	41
1.6. Качество результатов анализа .....	46
1.6.1. Качество и обеспечение качества результатов анализа ..	46
1.6.2. Контроль и управление качеством результатов анализа ..	48
1.6.3. Организация внутренних проверок и внутрилабораторного контроля .....	51
1.6.4. Оперативный контроль процедуры анализа .....	53
1.7. Контроль стабильности результатов анализа .....	59
1.7.1. Основные формы контроля стабильности результатов анализа .....	59
1.7.2. Серия результатов анализа контрольных процедур, ее элементы и выбор алгоритмов контроля стабильности ..	60
1.7.3. Контрольные карты Шухарта .....	68
1.7.4. Проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа .....	89
1.7.5. Выборочный статистический контроль по альтернативному признаку .....	91
1.7.6. Организация планирования внутрилабораторного контроля .....	92

<b>Глава 2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ «ХИМИК-АНАЛИТИК» ДЛЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АНАЛИЗОВ</b> . . . . .	<b>95</b>
2.1. Общие сведения о лабораторной информационной системе «Химик-аналитик» . . . . .	95
2.1.1. Общая характеристика ЛИС/ЛИУС «Химик-аналитик» . . . . .	95
2.1.2. Лабораторная информационная система «Химик-аналитик для внутрилабораторного контроля» . . . . .	97
2.1.3. Термины в лабораторной информационной системе «Химик-аналитик» . . . . .	99
2.1.4. Структура лабораторной информационной системы «Химик-аналитик для внутрилабораторного контроля» . . . . .	102
2.1.5. Защита информации . . . . .	103
2.1.6. Структура справочников и журналов, участвующих во внутрилабораторном контроле . . . . .	104
2.2. Планирование отдельной серии контрольных процедур . . . . .	109
2.2.1. Исходная информация для планирования . . . . .	109
2.2.2. Разработка плана использования ЛИС при реализации отдельной серии результатов анализа контрольных процедур . . . . .	110
2.3. Оперативный контроль процедуры анализа с применением образцов для контроля (пример №1) . . . . .	113
2.3.1. Исходные данные . . . . .	113
2.3.2. Использование записей в справочниках . . . . .	115
2.3.3. Создание серии контрольных процедур для оперативного контроля . . . . .	118
2.3.4. Ввод результатов анализа в лабораторный журнал . . . . .	120
2.3.5. Вставка результатов анализа из лабораторного журнала в журнал «Контрольные процедуры 2.0» . . . . .	121
2.3.6. Создание контрольной процедуры в журнале «Контрольные процедуры 2.0» . . . . .	125
2.3.7. Представление результатов оперативного контроля в виде документов лаборатории . . . . .	126
2.4. Ввод исходных данных в справочники, журналы и построение карты Шухарта для контроля погрешности с использованием образцов для контроля (пример №2) . . . . .	127
2.4.1. Исходные данные . . . . .	127
2.4.2. Справочник «Объекты анализа» . . . . .	129
2.4.3. Справочник «Методики анализа» . . . . .	130
2.4.4. Справочники «Цеха» и «Технологические установки» . . . . .	132
2.4.5. Справочник «Контрольные точки» . . . . .	133
2.4.6. Справочник «Алгоритмы контроля ВЛК 2.0» . . . . .	134
2.4.7. Справочник «Лаборатории» . . . . .	137
2.4.8. Работа с лабораторными журналами . . . . .	137
2.4.9. Журнал «Контрольные процедуры 2.0» . . . . .	139

2.4.10. Другие варианты обработки результатов анализа примера №2 . . . . .	146
2.5. Контроль погрешности с применением метода разбавления совместно с методом добавок (пример №3) . . . . .	149
2.5.1. Исходные данные . . . . .	149
2.5.2. Создание записи для серии контрольных процедур . . . . .	151
2.5.3. Ввод данных в лабораторные журналы и формирование контрольных процедур . . . . .	152
2.6. Оценка эффективности лабораторной информационной системы «Химик-аналитик» для внутреннего контроля . . . . .	153
<b>Глава 3. АЛГОРИТМЫ КОНТРОЛЯ . . . . .</b>	<b>158</b>
3.1. Порядок представления алгоритмов контроля . . . . .	158
3.2. Алгоритмы контроля по ГОСТ Р ИСО 5725–2002. и РМГ 76–2004 . . . . .	160
3.2.1. Оперативный контроль . . . . .	160
3.2.2. Контроль стабильности результатов анализа . . . . .	165
3.2.3. Оценка показателей качества результатов анализа на основе специально спланированного эксперимента . . . . .	279
3.3. Подтверждение соответствия установленным требованиям при внедрении стандартизованных методик по Р 50.2.060–2008 . . . . .	282
3.4. Проверка пригодности реактивов с просроченным сроком хранения . . . . .	291
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ . . . . .</b>	<b>296</b>
Вопросы и ответы по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа . . . . .	296
Нормативные документы . . . . .	300
<b>ЛИТЕРАТУРА . . . . .</b>	<b>307</b>

## Глава 1

# ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЕГО КАЧЕСТВО

### 1.1. Проблема качества химического анализа и компетентности лабораторий

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 концентрацией вещества (элемента). Каждый из этапов вносит свой вклад в точность результата анализа. Проверка и подтверждение точности результатов анализа определяют качество проведения всего анализа.

Проблемам качества анализа уделяют внимание практически во всех публикациях, касающихся работ химических лабораторий. В 1930–1940-е гг. [1, 2] проверку качества результатов анализа в заводских лабораториях рекомендовали проводить путем сравнения результатов, полученных двумя лабораториями. В 1940–1960-е гг. [3, 4] предлагали использовать стандартные образцы для доказательства достоверности результатов анализа. Однако систематический контроль качества результатов анализа как элемент метрологического обеспечения анализа, как обязательная функция заводской лаборатории в те годы еще отсутствовал.

Позднее в работах [5–7] была обоснована необходимость систематического контроля качества результатов анализа, были приведены критерии и нормативы контроля показателей качества проведения анализа. Появились публикации [8] и нормативные документы, например РМГ 61–2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» и РМГ 76–2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», позволяющие грамотно оценивать характеристики погрешностей методик количественного химического анализа. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа стало основной темой нескольких монографий [9–11].

Следует отметить, что одновременно с понятиями «точность», «правильность», «прецизионность» результатов анализа, которые необходимо контролировать в процессе аналитических работ, в практику вошли 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.

В целом проблема качества результатов анализа связана с проблемой работы всей аналитической лаборатории, в частности с проблемой повышения компетентности лаборатории в проведении аналитических работ. Компетентность лаборатории наиболее полно подтверждается при ее аккредитации.

Как правило, при подготовке к аккредитации проводят оценку состояния измерений в лаборатории. Работу проводят согласно МИ 2427–97 «ГСИ. Оценка состояния измерений в испытательных и измерительных лабораториях». При этом проверяют готовность лаборатории к выполнению измерений, включая и оснащенность лаборатории.

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.

Подтверждением технической компетентности в выполнении аналитических работ лаборатории является ее аккредитация. *Аккредитация* – это официальное признание органом по аккредитации компетентности физического или юридического лица выполнять работы в определенной области оценки соответствия. Основными документами, которые лаборатория готовит к аккредитации, являются «Руководство по качеству», «Положение об лаборатории», «Паспорт лаборатории».

Процедура аккредитации включает следующие этапы:

- подача заявки на аккредитацию лаборатории с комплектом документов в орган по аккредитации;
- регистрация заявки в органе по аккредитации, создание комиссии с определением экспертной организации;
- проведение экспертизы документов, поданных с заявкой на аккредитацию лаборатории, в экспертной организации;
- аттестация лаборатории экспертной комиссией, сформированной органом по аккредитации; при этом в лаборатории проводят испытания контрольных образцов; составляют акт аттестации лаборатории

с определением возможности аккредитации на техническую компетентность и независимость;

- решение по аккредитации лаборатории, при вынесении которого проверяют результаты экспертизы; оформление аттестата аккредитации; внесение аккредитованной лаборатории в Государственный реестр;
- проведение инспекционного контроля, включающего периодические проверки соблюдения требований аккредитации в течение срока действия аттестата аккредитации.

Методическое обеспечение работ по аккредитации лабораторий приведено в работе [12].

*Государственный метрологический надзор* за состоянием и применением методик выполнения измерений можно считать еще одним этапом оценки квалификации лаборатории в области проведения аналитических работ. Процедуры проведения такого контроля и надзора описаны в ГОСТ Р 8.563–2009, МИ 2304–94 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 Федеральным законом от 26 июля 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (в ред. от 18 июля 2011 г. № 242-ФЗ).

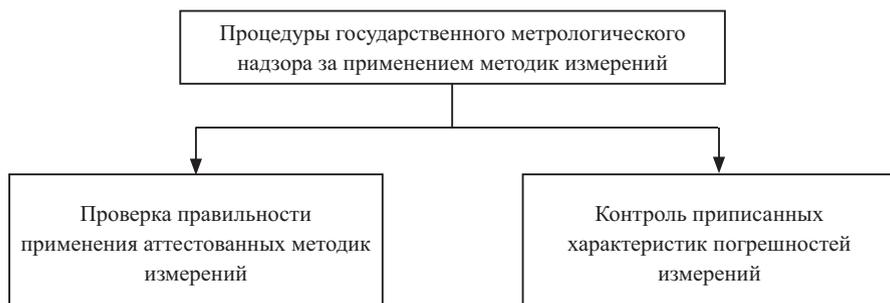
Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием и применением методик измерений приведены на рис. 1.1.

При осуществлении государственного метрологического надзора уполномоченные федеральные органы исполнительной власти проверяют:

- наличие документа, регламентирующего методики измерений с отметкой или свидетельством об аттестации;
- наличие регистрационного кода методик измерений по Федеральному реестру методик измерений, применяемых в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений, на документе, регламентирующем методики измерений, применяемые в этих сферах;
- соответствие применяемых средств измерений и других технических средств, условий измерений, порядка подготовки и выполнения измерений, обработки и оформления результатов измерений указанным в документе, регламентирующем методики измерений;
- соблюдение требований к процедуре контроля погрешности 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.



а



б

**Рис. 1.1.** Процедуры государственного метрологического надзора за состоянием (а) и применением (б) методик измерений

Проверка правильности применения аттестованных методик измерений осуществляется:

- по наличию документа, регламентирующего методику измерений;
- соответствием применяемых средств измерений и других технических средств, условий измерений, подготовкой и выполнением измерений, обработкой и оформлением их результатов;
- соблюдением требований к процедуре контроля погрешности результатов измерений по методике измерений;
- соответствием квалификации операторов, выполняющих измерение;
- соблюдением требований по обеспечению безопасности труда и экологической безопасности при выполнении измерений.

Контроль присписанных характеристик погрешностей измерений включает:

- выборочную инспекционную поверку средств измерений и контроль метрологических характеристик средств измерений;
- контрольные измерения с использованием стандартных образцов, шифрованных проб, аттестованных мер, эталонов-переносчиков и др.;

- межлабораторный сличительный эксперимент;
- анализ материалов по контролю точности измерений, выполняемых в соответствии с регламентированными в документах на методики измерений;
- анализ внутрилабораторного контроля качества испытаний.

Квалификация и компетентность лабораторий обеспечивается их метрологическим обеспечением, основы которого будут рассмотрены далее.

## **1.2. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа**

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

Одним из первых нормативных документов по метрологическому обеспечению можно считать РД 50-674–88 «Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения». В этом документе сформулированы 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 лаборатории первостепенное значение приобретает метрологическое обеспечение количественного химического анализа. В 1998 г. появился нормативный документ ГОСТ Р 51232–98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества». В этом стандарте специально указано, что к метрологическому обеспечению лаборатории относится:

- использование поверенных средств измерений;
- использование аттестованного испытательного оборудования;
- использование государственных стандартных образцов;

- использование аттестованных или стандартизованных методик выполнения измерения;
- организация внутрилабораторного контроля;
- актуализация нормативной документации;
- повышение квалификации сотрудников.

Позднее был введен в действие ГОСТ Р 51672–2000 «Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения».

Особое внимание на метрологическое обеспечение обращается также в широко используемом в лабораториях стандарте ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006 «Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий». Наиболее полно применительно к химическому анализу вопросы метрологического обеспечения представлены в работе [9].

Рассмотрим перечисленные выше требования по метрологическому обеспечению химического анализа более подробно.

**Средства измерений.** Под *средством измерений* понимают техническое средство, предназначенное для измерений, имеющее нормированные метрологические характеристики, воспроизводящее и (или) хранящее единицу физической величины, размер которой принимают неизменным (в пределах установленной погрешности) в течение известного интервала времени.

В аккредитованных испытательных лабораториях должны использоваться средства измерений, разрешенные к использованию, т. е. прошедшие государственные испытания, утвержденные как тип средств измерений, внесенные в государственный реестр и своевременно поверенные.

Согласно ПР 50.2.104–2009 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 (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 считают 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.** Основной документ – ГОСТ Р 8.568–97 «ГСИ. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения».

*Испытательное оборудование* – это средство испытаний, представляющее собой техническое устройство для воспроизведения условий испытаний. Другими словами, это – оборудование, устройства, использо-

вание 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 (при наличии последней), на основании которой выполнена установка испытательного оборудования, в экспериментальном определении технических характеристик и подтверждении пригодности использования этого оборудования. Первичную аттестацию испытательного оборудования проводят в соответствии с действующими нормативными документами на методики аттестации определенного вида испытательного оборудования и (или) по программам и методикам аттестации.

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

**Стандартные образцы.** Основной нормативный документ – ГОСТ 8.315–97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. 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 [13].

Стандартные образцы предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений:

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

По уровню признания и области применения стандартные образцы подразделяют на следующие категории:

- межгосударственные;
- государственные;
- отраслевые;
- стандартные образцы организаций (предприятий) — юридических лиц.

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

- значение аттестуемой характеристики стандартного образца;
- погрешность аттестованного значения стандартного образца;
- погрешность, обусловленная неоднородностью материала стандартного образца (при необходимости);
- срок годности экземпляра стандартного образца.

Государственные стандартные образцы (ГСО), утверждаемые национальным органом по метрологии, вносят в Государственный реестр утвержденных типов государственных стандартных образцов. Испытания по утверждению типа стандартных образцов проводят в соответствии с ПР 50.2.104–2009.

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;
- *государственных стандартных образцов* – на все отрасли народного хозяйства страны, утвердившей тип государственных стандартных образцов, включая сферы, на которые распространяется государственный метрологический контроль и надзор;
- *отраслевых стандартных образцов* – на организации и предприятия, относящиеся к соответствующей отрасли, ведомству или объединению юридических лиц, утвердивших отраслевые стандартные образцы, за исключением видов работ, на которые распространяется государственный метрологический надзор и контроль;
- *стандартных образцов предприятий (организаций)* – на подразделения и службы предприятия или организации, утвердивших стандартные образцы, за исключением видов работ, на которые распространяется государственный метрологический надзор и контроль.

Следует обратить внимание на то, что в аккредитованной лаборатории должны использовать стандартные образцы категорий не ниже государственных. Между тем ГОСТ Р ИСО 5725–2002 не запрещает для ряда работ использование образцов с аттестованными значениями кон-

центраций, в том числе отраслевых стандартных образцов, стандартных образцов предприятий (организаций) и аттестованных смесей.

**Аттестованные смеси.** 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* – это смесь двух и более веществ (материалов), приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси.

Аттестованные смеси разрабатывают и допускают к применению в случаях, если создание стандартных образцов соответствующих типов затруднено (из-за низкой временной стабильности состава материала аттестованной смеси) или экономически не оправдано.

Аттестованные смеси предназначены для метрологического обеспечения измерений содержания компонентов веществ (материалов) путем их применения:

- при контроле метрологических характеристик средств измерения;
- калибровке, градуировке средств измерения;
- оценке значений метрологических характеристик методик выполнения измерений при их аттестации;
- выполнении измерений методом сравнения;
- контроле погрешности измерений по аттестованным методикам выполнения 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 указывают дату, концентрацию аттестованной смеси, погрешность приготовления и срок действия аттестованной смеси.

**Методики измерений.** Основной документ – ГОСТ Р 8.563–2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений».

*Методика измерений* – это совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа с установленной погрешностью (неопределенностью).

В аккредитованной лаборатории должны использовать стандартизованные или аттестованные методики измерений. Аттестованные методики снабжают свидетельством об аттестации, которое выдают юридические лица, аккредитованные в установленном порядке на право аттестации методик измерений.

В свидетельстве должны быть указаны основные метрологические характеристики методики. Это – присписанные характеристики погрешности методики с учетом ГОСТ Р 8.563–2009, МИ 1317–2004, РМГ 61–2003, ГОСТ Р ИСО 5725–2002, «Руководство по выражению неопределенности измерения» и др. Рекомендуется указывать также алгоритмы и нормативы оперативного контроля. В свидетельстве на методику анализа приводят также нормы погрешности.

Более подробно материал по методикам измерений и присписанным характеристикам погрешности рассмотрен в разд. 1.4.

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

Внутрилабораторный контроль складывается из ряда составляющих.

1. Проверка приемлемости результатов анализа рабочих проб, которую проводит лаборант с каждой рабочей пробой «вручную» или автоматически при использовании информационной системы.
2. Оперативный контроль процедуры анализа, который осуществляется лаборантом по определенному плану, а также в случае отклонений от нормального хода процесса, 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 (за ВЛК). Для контроля стабильности результатов анализа рабочих проб, выполняемого по определенной методике, проводят контрольные определения в соответствии с выбранным алгоритмом контроля.

В аккредитованной испытательной лаборатории должен быть назначен ответственный за контроль качества выполнения анализов (за ВЛК). Ответственный за ВЛК выясняет причины получения неприемлемых результатов рабочих проб, контролирует ведение лаборантами журналов оперативного контроля; 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 истечении определенного времени (месяц, квартал, год) необходимо проводить анализ и вносить коррективы.

Внутрилабораторный контроль обеспечивает лаборатории доверие к результатам, дает возможность подтвердить компетентность лаборатории перед внешними контролирующими организациями и перед потребителями (заказчиками) продукции. Внутрилабораторный контроль 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 разд. 1.7 и гл. 2.

## **1.3. Количественный химический анализ и аналитический контроль**

### **1.3.1. Основные термины и определения**

Рассмотрим некоторые термины и определения, сформулированные в нормативном документе ГОСТ Р 52361–2005 «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 установленным требованиям при их наличии.

Примечание 1. Аналитический контроль может быть частью других видов контроля, например экологического, санитарного и т. д.

Примечание 2. Примеры объектов аналитического контроля: партия минерального и вторичного сырья, химического продукта, материала, образец грунта, питьевая вода, воздух рабочей зоны, изделие из ювелирного сплава, товарная нефть из резервуара.

*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.

Примечание. Методика аналитического контроля объекта может быть представлена в виде совокупности нескольких документов: методики отбора проб, методики подготовки проб, методики химического анализа, методики испытаний, методики выполнения измерений, методики исследования структуры, методики определения свойств, правила приемки и т. п.

*Отбор пробы вещества или материала (объекта аналитического контроля)* – отделение части вещества (материала) объекта аналитического контроля в целях формирования пробы для последующего определения его состава, структуры и (или) свойств.

*Проба вещества или материала (объекта аналитического контроля)* – часть вещества (материала) объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и (или) исследования его структуры и (или) определения

свойств, отражающая его химический состав и (или) структуру и (или) свойства.

Примечание 1. В зависимости от способа получения различают следующие виды проб: разовая, точечная (единичная, частная), мгновенная, суточная и т. п.

Примечание 2. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: исходная, промежуточная, объединенная, средняя, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др.

Примечание 3. В зависимости от назначения различают следующие виды проб: контрольная, рабочая, резервная, арбитражная и др.

*Подготовка пробы вещества или материала (объекта аналитического контроля)* – совокупность процедур, проводимых в целях подготовки пробы вещества (материала) объекта аналитического контроля к определению ее состава и (или) структуры и (или) свойств.

Примечание. Процедура подготовки пробы вещества или материала обычно включает две стадии – предварительную и окончательную.

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

*Количественный анализ вещества или материала (объекта аналитического контроля)* – экспериментальное определение содержания одного или нескольких аналитов в веществе (материале) объекта аналитического контроля.

Примечание. Количественный анализ вещества или материала рассматривают как специфический вид измерений.

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

*Метод анализа вещества или материала (объекта аналитического контроля)* – способ получения информации о химическом составе вещества (материала) объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества (материала).

Примечание. Примеры методов анализа вещества (материала): фотометрический, титриметрический, гравиметрический, масс-спектрометрический, потенциометрический, вольтамперометрический, кулонометрический, хроматографический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, активационный, иммуноферментный, метод изотопного разбавления и др.

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

*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 или материала (объекта аналитического контроля)* – экспериментальное установление градуировочной характеристики в химическом анализе вещества или материала (объекта аналитического контроля). Градуировочную характеристику выражают 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 или материала)* – значение первой производной градуировочной характеристики при данном содержании аналита.

Примечание. Для линейной градуировочной характеристики чувствительность выражают значением тангенса угла наклона градуировочной прямой.

*Предел обнаружения (аналита)* – наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля с заданной доверительной вероятностью.

Примечание. 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 (материала) объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.

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

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

*Результат анализа пробы вещества или материала (объекта аналитического контроля)* – информация о химическом составе пробы вещества (материала) объекта аналитического контроля, полученная в ходе анализа вещества (материала).

Примечание 1. Если результат анализа вещества (материала) является количественным, то он может быть представлен как результат единичного определения или среднее значение результатов параллельных определений (среднее арифметическое значение, медиана).

Примечание 2. Если результат анализа вещества (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 или материала (объекта аналитического контроля)* – наибольшее допускаемое значение погрешности или характеристики погрешности результатов анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля, указанное в нормативном документе.

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

### 1.3.2. Особенности количественного химического анализа

Количественный химический анализ состоит, как правило, из стадий, приведенных на рис. 1.2.

Методики количественного химического анализа отличаются от других методов измерений (физических, электрических и т. д.) рядом особенностей.

1. Химический анализ – часто разрушающий метод анализа.
2. Пробу, как правило, переводят в другое агрегатное состояние, например в раствор, в котором определяют содержание компонента (аналита) или компонентов.
3. Требуется дополнительная стадия подготовки пробы (в большинстве методов анализа) для разрушения матрицы пробы, для устранения влияния мешающих компонентов, для разбавления или концентрирования пробы и т. д.
4. В стадии отбора и подготовки пробы включают и стадии гомогенизации, и стадии предварительной подготовки представительной аналитической пробы. Проба должна быть представительная, чтобы по анализу пробы можно было судить о всей партии в целом.

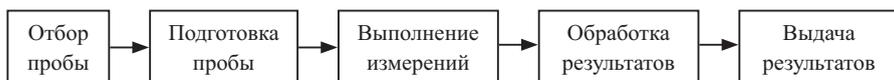


Рис. 1.2. Основные стадии количественного химического анализа

5. Погрешности стадии отбора и стадии подготовки пробы намного больше, чем погрешности измерения аналитического сигнала. Если всю погрешность принять за 100%, то на стадию отбора пробы приходится 40–70%, на стадию подготовки пробы – 20–40%, на стадию выполнения измерений – 5–10%.

Перечисленные особенности вносят коррективы в метрологическое обеспечение анализа, в частности в метрологические характеристики методик измерений, которые рассмотрены в разд. 1.4.

## 1.4. Метрологические характеристики в аналитическом контроле

### 1.4.1. Основные термины и определения

Рассмотрим некоторые термины и определения, сформулированные в ГОСТ Р 8.563–2009, ГОСТ Р ИСО 5725–2002, РМГ 76–2004, относящиеся к метрологическим характеристикам методик и результатов аналитического контроля.

*Методика измерений* – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленной погрешностью (неопределенностью).

*Точность* – степень близости результата измерений к принятому опорному значению.

*Принятое опорное значение* – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения; оно получено:

- как теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;
- приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации;
- согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы;
- математическое ожидание (общее среднее значение) заданной совокупности результатов измерений в условиях отсутствия необходимых эталонов, обеспечивающих воспроизведение, хранение и передачу соответствующих значений измеряемых величин (истинных, или действительных, значений измеряемых величин, выраженных в узаконенных единицах).

*Правильность* – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению.

*Систематическая погрешность* – разность между математическим ожиданием результатов измерений и истинным (или в его отсутствие – принятым опорным) значением.