

528.02+543.0

## ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ.

Дворкин В.И.

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва.*

E-mail: [dvorkin@ips.ac.ru](mailto:dvorkin@ips.ac.ru)

Под внутрилабораторным контролем качества измерений понимают комплекс мероприятий по обеспечению качества, которые позволяют обеспечивать и контролировать соответствие метрологических характеристик измерений предъявляемым требованиям и выполняются лабораторией самостоятельно.

Заметим, что отечественная метрология «классических» измерений (то есть измерений физических величин, для которых построена система передачи размера от первичного эталона к образцовым и рабочим средствам измерений, таких как масса, длина, напряжение и т.д., и не включающих сложной методики выполнения измерений) не предполагает какого-либо внутрилабораторного контроля. Считается, что метрологические характеристики средств измерений а) практически полностью определяют общую погрешность измерений, б) контролируются и подтверждаются в ходе периодических поверок и в) гарантированно сохраняются в течение межповерочного интервала [1]. На практике эти предположения часто не выполняются. Это очевидно хотя бы из того, что многие методики поверки предусматривают регулировку средства измерений и, следовательно, разработчики мирятся с тем, что какое-то время оно (средство измерений) в период между поверками имело неудовлетворительные метрологические характеристики. Кроме того, возможны кратковременные выходы процесса измерений из подконтрольного состояния. Мы, однако, не будем рассматривать эти виды измерений. Скажем только, что, контроль стабильности (см. ниже) мог бы гарантировать статистическую подконтрольность «классических» измерений и увеличить межповерочные интервалы (либо проводить поверки лишь при выходе средства измерений из подконтрольного состояния).

Заметим также, что в основополагающем документе [2], описывающем как терминологию и методы оценки погрешностей, так и, в шестой его части, процедуры внутрилабораторного контроля, не делается различий между разными видами измерений. То есть все, что там сказано, относится к любым измерениям (хотя приведенные примеры относятся к химическому анализу).

Во всяком случае, внутрилабораторный контроль качества необходим при выполнении сложных измерений (под сложными измерениями мы понимаем измерения, предполагающие, как большинство методов количественного химического анализа (КХА) сложные, часто многостадийные методики с большой долей ручного труда). Особенности этих измерений делают их потенциально нестабильными, подверженными ошибкам разного рода, и гарантировать их подконтрольность (см. ниже) можно только проводя специальные мероприятия. Конечно, при измерениях вообще и при количественном химическом анализе в частности почти всегда контролируются условия измерений, требуется использование только поверенных средств измерений. Однако, как показывает практика, этого недостаточно. Поэтому внутрилабораторный контроль совершенно необходим для лабораторий, систематически выполняющих однотипные рутинные анализы (заводские лаборато-

рии, лаборатории, осуществляющие анализ объектов окружающей среды, клинико-диагностические лаборатории и т.д.). Вместе с тем такой контроль также крайне желателен и во многих научных исследованиях, в частности для обеспечения лучшей сопоставимости результатов, получаемых в разное время.

*Ниже мы для простоты будем говорить либо об измерении вообще, либо конкретно о химическом анализе, поскольку именно для химического анализа наиболее развиты методы внутрилабораторного контроля и большинство видов КХА представляют собой сложные косвенные измерения.*

Можно выделить следующие основные способы внутрилабораторного контроля качества измерений:

- контроль стабильности измерений с помощью контрольных карт;
- проверку приемлемости результатов измерений<sup>1</sup>;
- точечную оценку метрологических характеристик измерений за тот или иной период.

Различные аспекты внутрилабораторного контроля многократно обсуждались в статьях и монографиях; имеются также нормативные документы по этим вопросам (см. ниже), однако достаточно полного изложения вопроса в литературе нет. Ниже сделана попытка комплексного рассмотрения идеологии внутрилабораторного контроля с учетом опыта автора.

### **Статистически контролируемое состояние и основная модель**

Вначале обратимся к фундаментальному понятию понятие "статистически контролируемое измерение". Оно восходит к работе [3], в которой было введено понятие "статистический контроль". В настоящее время статистический контроль рассматривается как составная часть общего процесса управления качеством [4]. Можно утверждать, что нельзя вообще рассматривать метод исследования как измерительный процесс до тех пор, пока он не подвластен статистическому контролю [5]. Существует несколько определений статистически контролируемого измерения. Так, согласно [6], "процесс измерения тогда находится в статистически контролируемом состоянии, когда причины, вызывающие значительную изменчивость результатов измерений, исключены или скорректированы, причем это сделано таким образом, что серия, состоящая из конечного числа измерений  $N$ , происходящих из процесса, пригодна для того, чтобы:

- заранее прогнозировать границы варьирования числа измерений  $N$ ;
- обозначить доверительную вероятность для того, чтобы будущие измерения находились внутри этих границ"<sup>2</sup>.

Другое похожее определение более формально [4]: "Если результаты измерений, полученные в процессе измерений, накоплены в рамках любых возможных, но фиксированных условий, и они ведут себя так, как будто бы их выбрали случайным образом из фиксированного распределения, которое имеет фиксированную область значений и фиксированную изменчивость, то процесс измерения находится в статистически контролируемом состоянии".

---

<sup>1</sup> Строго говоря, при проверке приемлемости контроль - повторяемости (сходимости) по размахам результатов измерений рутинных проб – является лишь частью процедуры. Остальное - и расчет окончательно приводимого результата измерений.

<sup>2</sup> Ссылка [6] цитируется по [4].

Фактически эти и другие определения статистически контролируемого измерения сводятся к следующему: процесс измерений должен быть таким, что если бы исследовался один и тот же объект, то все результаты измерений или любую их часть можно было бы рассматривать как случайную выборку из совокупности, распределение которой не должно меняться во времени. Довестись результатам химического анализа и вообще измерений, корректно обрабатывать их методами математической статистики можно только тогда, когда процесс измерений находится в статистически контролируемом состоянии и это подтверждено специальными методами. Это общий принцип.

Однако с позиций основополагающего ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [2] и многих других современных документов все выглядит более конкретно. Предполагается, что если рассмотреть процесс измерений в данной лаборатории за длительное время, то он может быть рассмотрен как совокупность *серий*<sup>3</sup> измерений (в ГОСТе использован оборот «результаты, полученные в условиях повторяемости (сходимости)», что для нас слишком длинно). Считается, что результаты, относящиеся к одной серии, получены в одинаковых условиях (время, калибровка, лаборант и прибор), а от серии к серии всегда изменяются одни и те же факторы (например, время и калибровка). В реальности это не всегда строго выполняется, однако такая модель достаточно проста и в то же время эффективна. Можно сказать следующее: мы предполагаем, что результаты последовательных измерений одного и того же неизменного и стабильного объекта в течение длительного времени описываются моделью

$$X_{ji} = \alpha + \alpha_j + \varepsilon_{ji} \quad , \quad (1)$$

где  $j=1,2, \dots, J$  - номер серии измерений;  $i=1,2, \dots, I$  - номер измерения в данной серии;  $X_{ji}$  - результат  $i$ -го измерения в  $j$ -й серии,  $\alpha$  - математическое ожидание измеряемой величины,  $\alpha_j$  - эффект серии и  $\varepsilon_{ji}$  - случайная погрешность. Предполагается нормальное распределение случайных эффектов:  $\alpha_j$  и  $\varepsilon_{ji}$  имеют нормальное распределение с нулевыми средними значениями и дисперсиями  $\sigma_{\alpha}^2$  и  $\sigma_{\varepsilon}^2$  соответственно. Можно сказать, что эффект  $\alpha_j$  характеризует разброс результатов между сериями измерений, а эффект  $\varepsilon_{ji}$  – внутрисерийный разброс. Конечно, на самом деле измерения проводятся для разных образцов, но сказанное касается любого из них – если бы любой конкретный образец был бы всегда одинаков и исследовался бы многократно в течение длительного времени, результаты описывались бы моделью (1). *Фактически, что это и есть определение статистически контролируемого состояния в понимании [2].*

Коротко можно сформулировать вышесказанное следующим образом:

***Статистически контролируемым*** называется такое состояние измерений (методики количественного химического анализа), при котором результаты многократных исследований одного и того же объекта (любого из стабильных, однородных и адекватных материалов в случае КХА) описываются моделью (1) с одними и теми же параметрами.

В действительности среднее содержание определяемого вещества  $\alpha$  зачастую не постоянно, а изменяется во времени, т.е. его можно было бы записать как  $\alpha(t)$ . Дисперсии  $\sigma_{\alpha}^2$  и  $\sigma_{\varepsilon}^2$  также могут изменяться во времени (обычно расти). Но поскольку целью внутрилабораторного контроля как раз и является выявление и предотвращение подобных изменений, приводящих к ухудшению метрологических характеристик анализа, то алгоритмы внутрилабораторного контроля стараются строить таким образом, чтобы они выявляли как разовые грубые промахи, так и медленные изменения среднего (дрейфы) и дисперсий. Поэтому при построении алгоритмов внутрилабораторного

<sup>3</sup> Термин «серия» соответствует широко употребляемому английскому “run”.

контроля рассматривают различные отклонения аналитического процесса от стационарного, описываемого моделью (1).

Понятно, что само состояние, которое должно быть стабильным, предполагается «хорошим», то есть устраивающим заказчиков исследований. Требования заказчика почти всегда – это требования нормативных документов на методики выполнения измерений, в которых обычно указываются стандартные отклонения или пределы повторяемости (сходимости) и воспроизводимости соответствующих методик. Как это проверяется – отдельный вопрос, он будет рассмотрен нами впоследствии. Из определения статистически контролируемого измерения и модели (1) вытекают и способы внутрилабораторного контроля, часть которых рекомендована в [2].

Основным инструментом внутрилабораторного контроля является *контроль стабильности* с помощью контрольных карт. Еще раз отметим, что в [2] нигде не говорится, к каким именно измерениям относится этот стандарт (хотя все примеры взяты из химического анализа). Контроль стабильности основан на анализе результатов регулярных измерений какого-либо стабильного показателя, характеризующего результаты измерений, причем измерения рекомендуется выполнять в каждой серии. Лучше всего, когда таким показателем является собственно измеряемый показатель – в химическом анализе это концентрация определяемого вещества (веществ) в *контрольном материале*. Под контрольным материалом мы понимаем однородный и стабильный (хотя и не обязательно аттестованный) образец, близкий по свойствам к исследуемым образцам. Возможен также контроль стабильности в отсутствие контрольного материала (что хуже). При других измерениях для контроля стабильности используется любой объект с неизменными свойствами.

Помимо контроля по определяемому показателю в КХА могут использоваться и другие: аналитический сигнал образца сравнения, используемого при градуировке; величины, по которым контролируется качество отдельных стадий анализа (например, масса или объем отобранных на одной из стадий химического анализа аликвот) и т.д. Нужно лишь, чтобы бы эти характеристики были стабильными в подконтрольном состоянии и отражали бы качество измерений. Мы будем рассматривать варианты контроля стабильности по результатам измерения определяемого данным методом показателя, однако все сказанное применимо и к контролю по другим величинам.

Разные варианты контроля стабильности предназначены для оценки разных компонент погрешности, описываемых моделью (1). Так, контрольные карты размахов контролируют неизменность дисперсии  $\sigma_{\varepsilon}^2$ , карты текущих расхождений – в основном дисперсии  $\sigma_{\alpha}^2$ , а карты средних значений – главным образом погрешность, определяемую суммой эффектов  $\alpha$  и  $\alpha_j$ .

*Проверка приемлемости* результатов измерений может выполняться в случаях, когда для одного рутинного образца выполняется более одного измерения. В этом случае для каждого рутинного образца можно найти размах (разницу между максимальным и минимальным результатами измерений) и сравнить ее с максимально допустимой. В случае превышения для получения окончательно приводимого результата в большинстве случаев выполняются дополнительные измерения и рассчитывается медиана всех результатов. С точки зрения контроля основной является процедура оценки размаха, в ходе которой фактически контролируется дисперсия  $\sigma_{\varepsilon}^2$ . Используются разные критерии, но в любом случае значительное число проб, для которых размах превысил допустимый, свидетельствует о достоверном увеличении внутрисерийного разброса результатов.

*Точечная оценка* метрологических характеристик измерений за тот или иной период выполняется по результатам различных измерений, как выполненных для контрольных, так и для рутинных материалов (образцов). Многообразие способов такой оценки требует отдельного рассмотрения.

К сожалению, ограничения журнала не позволяют провести полное рассмотрение в рамках одной статьи. Поэтому мы планируем опубликовать несколько статей, в которых последовательно рассмотрим основные виды внутрилабораторного контроля. При этом цель – не просто дать набор рецептов того, что можно делать (это в значительной степени сделано в целом ряде нормативных документов, в частности, в [7]), но описать наиболее последовательные и эффективные на сегодняшний день алгоритмы и методы контроля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Бурдун Г.Д., Марков Б.Н.* Основы метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1985. 256 с.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1-6.
3. *Shewhart W.A.* Statistical method from the view point of quality control. Pennsylvania: Lancaster Press, 1949. 197 p.
4. *Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстнер Л.* Обеспечение качества химического анализа. М.: Наука, 1993. 188 с.
5. *Murphy R.B.* // Materials research and standards. 1961. V. 4. N. 1. P. 264–267.
6. *Wernimont G.T.* Validation of measurement process / Ed. J.R. De Voe. Wash.: Amer. Chem. Soc. 1977. P. 1–29 (ACS Symposium Ser.: N 63).
7. РМГ 76-2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Стандартиформ, 2006.

Ключевые слова:

Внутрилабораторный контроль; модель измерений; статистически контролируемое измерение

## РЕФЕРАТ

Рассмотрены общие принципы внутрилабораторного контроля качества измерений, особенно химического анализа. Дано определение статистически контролируемого состояния измерений, приведена модель, положенная в основу основных методов контроля. Показано, что основные методы внутрилабораторного контроля – контроль стабильности, оценка размахов в ходе проверки приемлемости результатов измерений, а также прочие методы контроля, позволяющие получить точечные оценки метрологических характеристик за тот или иной период.