

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

УДК 658.562:53.08

ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ. НОВАЯ РЕДАКЦИЯ РМГ 76

© А. Ю. Кропанев, О. Б. Пономарева¹

Статья поступила 29 апреля 2016 г.

В статье, подготовленной авторами новой редакции РМГ 76–2014, которая вступила в действие с 1 января 2016 г. взамен РМГ 76–2004, детально рассмотрены внесенные изменения. Описаны цели внесения изменений и перечислены новые возможности для аналитических и испытательных лабораторий в области организации внутрилабораторного контроля качества результатов измерений.

Ключевые слова: внутрилабораторный контроль; оперативный контроль; контроль стабильности; показатели качества; погрешность; неопределенность; бюджет неопределенности.

Специалисты УНИИМ» долгие годы уделяют пристальное внимание метрологическому обеспечению аналитического контроля, разрабатывают нормативные документы в помощь специалистам аналитических лабораторий, касающиеся установления метрологических характеристик, внедрения методик измерений, проверки приемлемости, контроля качества результатов анализа. Огромную роль в этой деятельности сыграла заслуженный метролог России Вера Ивановна Панева. Одним из таких документов является Рекомендация «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Первый такой документ был разработан в 1995 г. в качестве методики института (МИ) [1]. С 1 января 2016 г. вступил в действие актуальный документ с приведенным выше названием — РМГ 76–2014 [2]. Рекомендация введена взамен разработанного ранее на основе методики института документа — РМГ 76–2004 [3]. С введением в действие Рекомендации [2] с 1 января 2016 г. отменена также Рекомендация МИ 2335–2003 [4], разработанная на основе методики [1].

Пересмотр РМГ 76 был связан с необходимостью решения следующих задач:

внедрение концепции неопределенности при контроле показателей качества результатов анализа;

внесение изменений в текст документа и конкретные алгоритмы контроля качества результатов анализа с учетом вновь введенных в Российской Федерации стандартов, пересмотренных рекомендаций РМГ 61–2010 [5] и опыта применения РМГ 76–2004 [3].

В новую редакцию РМГ 76 внесены перечисленные ниже наиболее существенные изменения и дополнения.

В разделе «Общие положения» подчеркивается следующее.

Внутренний контроль качества результатов анализа проводят для методик анализа с установленными показателями качества. Показатели качества методики анализа могут быть представлены в нормативном документе (НД) на методику анализа не только в виде характеристики погрешности и ее составляющих, но и в виде расширенной неопределенности и ее составляющих.

В новой редакции РМГ 76 сохранена возможность представления показателей качества с использованием понятия «характеристика погрешности», в то же время добавлены способы представления показателей качества с использованием понятия «неопределенность».

В этом же разделе указано, что организации и проведению внутреннего контроля качества результатов анализа должна предшествовать процедура внедрения методик анализа в лаборатории (см., например, Р 50.2.060–2008 [6]). При внедрении методики по алгоритмам этого НД показатель точности результатов анализа может быть принят равным показателю точности методики анализа.

Разработано новое Приложение Л «Оценка показателей качества результатов анализа в виде расширенной неопределенности и ее составляющих на основе результатов контрольных процедур», в котором приведены алгоритмы оценки показателей каче-

¹ Уральский научно-исследовательский институт метрологии, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: metod224@uniim.ru

ства результатов анализа по результатам построения контрольных карт Шухарта с использованием понятия «неопределенность».

В предыдущей редакции для начальных этапов организации внутрилабораторного контроля было рекомендовано применение способа оценки показателей качества умножением на коэффициент, равный 0,84, но что такое «начальный этап организации контроля» и сколько он может продолжаться, указано не было. В новой редакции существенно ограничено применение такого способа оценки. Коэффициент, равный 0,84, можно применять только в случае внедрения методики по рекомендации [6].

В лаборатории, использующей методику измерений, необходимо оценить показатели качества результатов анализа экспериментальным путем. В случае невозможности или экономической нецелесообразности проведения такого эксперимента при внедрении методики в лаборатории подтверждают, что результаты измерений получают с погрешностью (неопределенностью), не превышающей установленной в методике. При оценивании показателей качества результатов анализа в лаборатории в случае, если новые значения показателей качества результатов анализа оказались меньше приписанных в методике, то документ допускает устанавливать в лаборатории любое значение показателей качества из интервала от приписанных до оцененных экспериментально.

Исходя из положений ПМГ 96–2009 [7] показатели качества результатов анализа, нормативы контроля, а также статистические оценки показателей качества результатов анализа представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Для промежуточных результатов расчета рекомендуется сохранять треть значащую цифру. При записи окончательного результата треть значащую цифру отбрасывают, вторую значащую цифру, независимо от значения третьей, увеличивают на единицу.

Для случая когда показатель точности методики измерений сформирован с использованием бюджета неопределенности, пример выбора составляющих бюджета неопределенности приведен в приложении Л.

Более четко разделены варианты проведения оперативного контроля и установлена их связь с контролем стабильности.

Оперативный контроль процедуры анализа проводят:

1) при появлении факторов, которые могут повлиять на стабильность процесса анализа (смена партии реактивов, использование СИ после ремонта и т.д.);

2) при получении двух из трех последовательных результатов анализа рабочих проб на основе большего числа результатов параллельных определений, чем предусмотрено методикой анализа;

3) оперативный контроль процедуры анализа может быть реализован с каждой серией рабочих проб (оперативный контроль по графику).

Проведение оперативного контроля процедуры анализа в первых двух случаях предупреждает появление неудовлетворительных результатов рабочих измерений и не носит плановый характер. В этих случаях оперативный контроль процедуры анализа в обязательном порядке должен быть дополнен контролем стабильности результатов анализа.

В третьем случае плановое проведение позволяет осуществлять практически 100 %-й контроль качества результатов рабочих измерений. Поэтому результаты контрольных измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа с использованием образцов для контроля (ОК), проводимом с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности (применяя установленные при работе, например, с контрольными картами правила рассмотрения возникающих ситуаций). В этом случае можно не проводить дополнительные контрольные измерения для контроля стабильности.

Если принято решение о проведении контроля не всей процедуры измерений, а ее частей (части), например, стадии отбора аналитической пробы и собственно аналитической стадии при анализе воздушных сред, контрольные измерения проводят применительно к этим частям (стадиям) процедуры измерений.

Если методика анализа предусматривает получение результата анализа на основе результатов параллельных определений, проводят проверку приемлемости (эта процедура не является контролем повторяемости) результатов параллельных определений в соответствии с НД на методику анализа.

Только в очень небольшом числе случаев оперативный контроль повторяемости целесообразно проводить для методик, в которых установлено, что результат единичного определения является результатом анализа.

Более четко, без дополнительных условий и ограничений установлено, что если в соответствии с одной процедурой анализа предусмотрено определение нескольких компонентов с использованием одного СИ, то допустимо проведение внутреннего контроля качества результатов анализа применительно к одному-двум компонентам, выбранным с учетом следующих параметров:

компонент с максимальным значением показателя точности результатов анализа для соответствующего диапазона измерений;

наиболее плохо определяемый компонент (например, при хроматографическом анализе — элюирующийся в конце хроматограммы или один из непол-

ностью разделяемых компонентов при регламентированных в методике условиях разделения).

При планировании работ по организации контроля в этом случае целесообразна периодическая смена контролируемых компонентов.

Нецелесообразность проведения избыточного контроля показана и в п. 4.36.4, в котором сказано, что если в течение года проводят разовые измерения по каким-либо методикам анализа, то для этих методик контроль стабильности результатов анализа не проводят. В этом случае проводят оперативный контроль процедуры анализа параллельно с каждым рабочим измерением.

В п. 4.38 указана допустимость оформления журналов контроля в электронном виде при наличии системы допуска и защиты информации, отраженной в Руководстве по качеству лаборатории, и ведения журналов оперативного контроля, контроля стабильности, в том числе построения контрольных карт Шухарта, с помощью компьютерных лабораторно-информационных систем (ЛИС), прошедших тестирование либо аттестацию.

В новой редакции предложен алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода «варьирования навески». Метод «варьирования навески» (массы или количества вещества) аналогичен методу разбавления в отсутствие разбавляющего вещества, соответственно аналогичен и математический аппарат. Алгоритм метода «варьирования навески» при использовании массовых концентраций, массовых долей и т.д. приведен в разделе 5.9.

В разделе 6.1.13.1 предложены алгоритмы построения контрольных карт Шухарта по контролю погрешности методом «варьирования навесок». Приведены все расчетные формулы для построения контрольных карт Шухарта в единицах измеряемых содержаний, в приведенных и относительных величинах.

Для удобства использования метода добавок и метода разбавления в сочетании с методом добавок в Приложении Е приведены унифицированные формулы для расчета содержаний определяемого компонента в пробе с добавкой и величины добавки.

В п. 5.13 введен алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа, которого не было в редакции 2004 г.

При расчете новых значений показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности по данным, полученным при построении контрольных карт Шухарта, было неясно, какую из двух приведенных в тексте РМГ 76–2004 формулу использовать для расчета. В новой редакции даны четкие указания (п. 6.3.2.5), какую формулу использовать в том или ином случае.

В рекомендациях не приводится алгоритм контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт кумулятивных сумм. Предложено при необходимости построение таких контрольных карт с использованием других документов.

Примеры реализации алгоритмов оперативного контроля и построения контрольных карт Шухарта приведены в приложении Д. Вместо одного примера, в котором было три контрольные карты, представлено два примера и построено семь контрольных карт по контролю повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности (неопределенности) в единицах измеряемых содержаний и в относительных величинах с применением ОК, метода добавок (с добавкой, постоянной для всех рабочих проб и индивидуальной для каждой рабочей пробы).

В этих примерах подробно прокомментированы расчеты границ регулирования контрольных карт, результатов контрольных процедур, числа результатов, необходимых для достоверной оценки новых значений показателей качества, а также расчет этих новых значений.

Пересмотрены действия при сравнении полученной в результате построения контрольной карты Шухарта оценки показателя точности результатов анализа (Δ_n) с ранее принятым значением показателя точности результатов анализа.

Например, если Δ_n удовлетворяет условию $\Delta_n \leq \Delta$, то для дальнейшего использования может быть принято значение показателя точности результатов анализа из диапазона от Δ_n до Δ . В предыдущей версии документа следовало использовать только значение Δ_n .

Приведена новая редакция приложения И. Пользоваться таблицами для определения числа результатов контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки новых значений характеристик погрешности, было неудобно. Значения неопределенности оценок контролируемых показателей качества результатов анализа приводились через пять результатов контрольных процедур, в новой редакции этот недостаток устранен.

В случае невозможности использования таблиц для определения числа результатов контрольных процедур, необходимых для достоверной оценки новых значений характеристик погрешности (коэффициент $\gamma > 2,2$), представлен альтернативный вариант расчета по формулам ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 [8] в виде отдельного Приложения К.

При реализации алгоритмов выборочного статистического контроля изменена схема перехода с одного уровня контроля на другой в соответствии с международными стандартами.

В раздел 7 добавлен новый алгоритм периодической проверки подконтрольности с использованием метода разбавления пробы.

Таким образом, новая редакция РМГ 76 [2] облегчает пользователям документа организацию внутри-лабораторного контроля качества результатов анализа с учетом современных метрологических требований.

ЛИТЕРАТУРА

1. МИ 2335–1995. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — Екатеринбург: ФГУП УНИИМ, 1995. — 47 с.
2. РМГ 76–2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2015. — 110 с.
3. РМГ 76–2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 58 с.
4. МИ 2335–2003. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. — Екатеринбург: ФГУП УНИИМ, 2003. — 67 с.
5. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 87 с.
6. Р 50.2.060–2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям. — М.: Стандартинформ, 2009. — 11 с.
7. РМГ 96–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления. — М.: Стандартинформ, 2010. — 14 с.
8. ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 23 с.

REFERENCES

1. MI 2335–1995. Rekomendatsiya. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [State system for ensuring the uni-

formity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy]. — Yekaterinburg: UNIIM, 1995. — 47 p. [in Russian].

2. RMG 76–2014. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy]. — Moscow: Standartinform, 2015. — 110 p. [in Russian].
3. RMG 76–2004. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy]. — Moscow: Izd. standartov, 2004. — 87 p. [in Russian].
4. MI 2335–2003. Rekomendatsiya. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy]. — Yekaterinburg: UNIIM, 2003. — 67 p. [in Russian].
5. RMG 61–2010. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation]. — Moscow: Standartinform, 2012. — 58 p. [in Russian].
6. R 50.2.060–2008. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Vnedrenie standartizovannykh metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza v laboratorii. Podtverzhdenie sootvetstviya ustanovlennym trebovaniyam [State system for ensuring the uniformity of measurements. Implementation of standardized methods of quantitative chemical laboratory analysis. The confirmation of compliance with statutory requirements]. — Moscow: Standartinform, 2009. — 11 p. [in Russian].
7. PMG 96–2009. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Rezul'taty i kharakteristiki kachestva izmerenii. Formy predstavleniya [State system for ensuring the uniformity of measurements. Results and characteristics of measurement quality. Submission forms]. — Moscow: Standartinform, 2010. — 14 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST R ISO 5725-1–2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii. Chast' 1. Osnovnye polozheniya i opredeleniya [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions]. — Moscow: Izd. standartov, 2002. — 23 p. [in Russian].