

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Лекция 11 Аккредитация аналитической лаборатории

лектор: Образовский Е. Г.

17 ноября 2019 г.

Аккредитация аналитической лаборатории

Основная задача аналитической химии состоит в обеспечении качества результатов анализа.

Под качеством понимается совокупность свойств и признаков продукта или вида деятельности, обеспечивающих его соответствие необходимым требованиям. Соответственно обеспечение качества – это совокупность мероприятий, гарантирующих соответствие продукта или вида деятельности необходимым требованиям.

Обеспечение качества позволяет лаборатории показать, что она имеет условия и оборудование, достаточные для проведения химического анализа и что все работы выполнены компетентным персоналом в контролируемых условиях и по документально подтвержденным аттестованным методикам.

Аккредитация аналитической лаборатории

Необходимо иметь в виду, что обеспечение качества не гарантирует 100 %-й надежности. Это объясняется двумя причинами:

Аккредитация аналитической лаборатории

Необходимо иметь в виду, что обеспечение качества не гарантирует 100 %-й надежности. Это объясняется двумя причинами:

- **1. Существует ненулевая вероятность грубых ошибок (промахов). В хорошей лаборатории эта вероятность мала.**

Аккредитация аналитической лаборатории

Необходимо иметь в виду, что обеспечение качества не гарантирует 100 %-й надежности. Это объясняется двумя причинами:

- 1. Существует ненулевая вероятность грубых ошибок (промахов). В хорошей лаборатории эта вероятность мала.
- 2. Случайные и систематические погрешности приводят к неопределенности результатов измерений. Вероятность, что результат вышел за границы установленной неопределенности, зависит от принятой доверительной вероятности (обычно $P = 0,95$, т. е. один из 20 результатов выходит за установленные границы).

Аккредитация аналитической лаборатории

Необходимо иметь в виду, что обеспечение качества не гарантирует 100 %-й надежности. Это объясняется двумя причинами:

- 1. Существует ненулевая вероятность грубых ошибок (промахов). В хорошей лаборатории эта вероятность мала.
- 2. Случайные и систематические погрешности приводят к неопределенности результатов измерений. Вероятность, что результат вышел за границы установленной неопределенности, зависит от принятой доверительной вероятности (обычно $P = 0,95$, т. е. один из 20 результатов выходит за установленные границы).

Задачей обеспечения качества является контроль частоты появления подобных промахов.

Аккредитация аналитической лаборатории

Хорошая практика обеспечения качества включает официальное признание путем *аккредитации*. Это помогает удостовериться в том, что результаты достоверны и соответствуют цели.

Аккредитация лаборатории – процедура, посредством которой признанный орган официально признает компетентность лаборатории выполнять конкретные работы.

Польза аккредитации состоит в том, что позволяет потенциальному заказчику иметь определенную степень доверия к качеству работы, выполняемой аккредитованной лабораторией.

Аккредитация аналитической лаборатории

Аккредитация предоставляется лаборатории на определенный перечень работ после ее оценки. Оценка лаборатории включает: проверку аналитической процедуры в действии, системы качества и документации по качеству. Экспертиза может также включать процедурную проверку, когда от лаборатории требуется проанализировать пробы, предоставленные органами по аккредитации.

Аккредитация аналитической лаборатории

Область аккредитации может быть определена как:

Аккредитация аналитической лаборатории

Область аккредитации может быть определена как:

- **перечень продуктов, материалов или видов проб, подлежащих анализу**

Аккредитация аналитической лаборатории

Область аккредитации может быть определена как:

- **перечень продуктов, материалов или видов проб, подлежащих анализу**
- **измерения или виды измерений, которые выполняются в лаборатории**

Аккредитация аналитической лаборатории

Область аккредитации может быть определена как:

- перечень продуктов, материалов или видов проб, подлежащих анализу
- измерения или виды измерений, которые выполняются в лаборатории
- используемые методы, оборудование, методики

Аккредитация аналитической лаборатории

Область аккредитации может быть определена как:

- перечень продуктов, материалов или видов проб, подлежащих анализу
- измерения или виды измерений, которые выполняются в лаборатории
- используемые методы, оборудование, методики
- диапазоны концентраций и соответствующей им неопределенности

Аккредитация аналитической лаборатории

Область аккредитации может быть определена как:

- перечень продуктов, материалов или видов проб, подлежащих анализу
- измерения или виды измерений, которые выполняются в лаборатории
- используемые методы, оборудование, методики
- диапазоны концентраций и соответствующей им неопределенности

Аккредитация аналитической лаборатории

Аккредитация лаборатории проводится в следующем порядке:

Аккредитация аналитической лаборатории

Аккредитация лаборатории проводится в следующем порядке:

- **экспертиза документов**

Аккредитация аналитической лаборатории

Аккредитация лаборатории проводится в следующем порядке:

- **экспертиза документов**
- **проверка лаборатории комиссией, включая экспериментальную проверку качества проведения анализа**

Аккредитация аналитической лаборатории

Аккредитация лаборатории проводится в следующем порядке:

- **экспертиза документов**
- **проверка лаборатории комиссией, включая экспериментальную проверку качества проведения анализа**
- **оформление и выдача аттестата аккредитации**

Аккредитация аналитической лаборатории

Основными документами лаборатории, претендующей на аккредитацию являются:

Аккредитация аналитической лаборатории

Основными документами лаборатории, претендующей на аккредитацию являются:

- **Положение о лаборатории**

Аккредитация аналитической лаборатории

Основными документами лаборатории, претендующей на аккредитацию являются:

- **Положение о лаборатории**
- **Паспорт лаборатории**

Аккредитация аналитической лаборатории

Основными документами лаборатории, претендующей на аккредитацию являются:

- Положение о лаборатории
- Паспорт лаборатории
- Руководство по качеству

Аккредитация аналитической лаборатории

В соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011 орган по аккредитации требует от лаборатории, претендующей на аккредитацию следующие сведения:

Аккредитация аналитической лаборатории

В соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011 орган по аккредитации требует от лаборатории, претендующей на аккредитацию следующие сведения:

- **общую характеристику лаборатории**

Аккредитация аналитической лаборатории

В соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011 орган по аккредитации требует от лаборатории, претендующей на аккредитацию следующие сведения:

- **общую характеристику лаборатории**
- **описание аналитических работ**

Аккредитация аналитической лаборатории

В соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011 орган по аккредитации требует от лаборатории, претендующей на аккредитацию следующие сведения:

- **общую характеристику лаборатории**
- **описание аналитических работ**
- **информацию об участии в проверках квалификации**

Аккредитация аналитической лаборатории

Эти сведения должны содержаться в Паспорте лаборатории, который представляет собой набор форм:

Аккредитация аналитической лаборатории

Эти сведения должны содержаться в Паспорте лаборатории, который представляет собой набор форм:

- **Информационные данные лаборатории**

Аккредитация аналитической лаборатории

Эти сведения должны содержаться в Паспорте лаборатории, который представляет собой набор форм:

- **Информационные данные лаборатории**
- **Перечень документов лаборатории, содержащий основные документы системы менеджмента лаборатории, документы устанавливающие требования к объектам аналитического контроля**

Аккредитация аналитической лаборатории

Эти сведения должны содержаться в Паспорте лаборатории, который представляет собой набор форм:

- Информационные данные лаборатории
- Перечень документов лаборатории, содержащий основные документы системы менеджмента лаборатории, документы устанавливающие требования к объектам аналитического контроля
- Сведения о методиках аналитических работ

- Сведения о средствах измерения, которые используются при выполнении анализа, отборе проб, калибровке и приготовлении калибровочных растворов и образцов, контроле качества реактивов и материалов, контроле условий проведения аналитических работ

Аккредитация аналитической лаборатории

- Сведения о средствах измерения, которые используются при выполнении анализа, отборе проб, калибровке и приготовлении калибровочных растворов и образцов, контроле качества реактивов и материалов, контроле условий проведения аналитических работ
- Сведения об испытательном оборудовании, которые реально применяются для испытаний анализируемого образца

Аккредитация аналитической лаборатории

- Сведения о средствах измерения, которые используются при выполнении анализа, отборе проб, калибровке и приготовлении калибровочных растворов и образцов, контроле качества реактивов и материалов, контроле условий проведения аналитических работ
- Сведения об испытательном оборудовании, которые реально применяются для испытаний анализируемого образца
- Сведения о вспомогательном оборудовании, обеспечивающего проведение испытаний без измерительных функций (например, встряхиватель, водяная баня, электроплитка, мешалка и т. д.)

Аккредитация аналитической лаборатории

- Сведения об образцах сравнения, включая применяемые лабораторией стандартные образцы (СО) – национальные (ГСО, ОСО, СОП), межгосударственные (МГСО), СО зарубежных производителей, стандарт-титры, чистые вещества

Аккредитация аналитической лаборатории

- Сведения об образцах сравнения, включая применяемые лабораторией стандартные образцы (СО) – национальные (ГСО, ОСО, СОП), межгосударственные (МГСО), СО зарубежных производителей, стандарт-титры, чистые вещества
- Сведения о персонале, с указанием функций персонала – функции руководства, ответственного по качеству, по оформлению протоколов

Аккредитация аналитической лаборатории

- Сведения об образцах сравнения, включая применяемые лабораторией стандартные образцы (СО) – национальные (ГСО, ОСО, СОП), межгосударственные (МГСО), СО зарубежных производителей, стандарт-титры, чистые вещества
- Сведения о персонале, с указанием функций персонала – функции руководства, ответственного по качеству, по оформлению протоколов
- Сведения о помещениях, в которых расположено оборудование, хранения реактивов, приема и регистрации проб, помещения для персонала

Аккредитация аналитической лаборатории

- Сведения об образцах сравнения, включая применяемые лабораторией стандартные образцы (СО) – национальные (ГСО, ОСО, СОП), межгосударственные (МГСО), СО зарубежных производителей, стандарт-титры, чистые вещества
- Сведения о персонале, с указанием функций персонала – функции руководства, ответственного по качеству, по оформлению протоколов
- Сведения о помещениях, в которых расположено оборудование, хранения реактивов, приема и регистрации проб, помещения для персонала
- Сведения об участии в программах межлабораторных сравнительных испытаний

Аккредитация аналитической лаборатории

Лаборатория устанавливает и поддерживает систему качества в соответствии с областью ее деятельности. Задачи системы качества лаборатории должны быть установлены в руководстве по качеству и включают:

Аккредитация аналитической лаборатории

Лаборатория устанавливает и поддерживает систему качества в соответствии с областью ее деятельности. Задачи системы качества лаборатории должны быть установлены в руководстве по качеству и включают:

- **обязанности сохранять высокое качество анализов при обслуживании клиентов**

Аккредитация аналитической лаборатории

Лаборатория устанавливает и поддерживает систему качества в соответствии с областью ее деятельности. Задачи системы качества лаборатории должны быть установлены в руководстве по качеству и включают:

- **обязанности сохранять высокое качество анализов при обслуживании клиентов**
- **установления уровня обслуживания работ, проводимых лабораторией**

Аккредитация аналитической лаборатории

Лаборатория устанавливает и поддерживает систему качества в соответствии с областью ее деятельности. Задачи системы качества лаборатории должны быть установлены в руководстве по качеству и включают:

- **обязанности сохранять высокое качество анализов при обслуживании клиентов**
- **установления уровня обслуживания работ, проводимых лабораторией**
- **формулировки задач, стоящих перед системой качества**

Аккредитация аналитической лаборатории

Лаборатория устанавливает и поддерживает систему качества в соответствии с областью ее деятельности. Задачи системы качества лаборатории должны быть установлены в руководстве по качеству и включают:

- **обязанности сохранять высокое качество анализов при обслуживании клиентов**
- **установления уровня обслуживания работ, проводимых лабораторией**
- **формулировки задач, стоящих перед системой качества**
- **требования ко всем сотрудникам лаборатории следовать в своей деятельности требованиям, установленным руководством по качеству**

Аккредитация аналитической лаборатории

Лаборатория устанавливает и поддерживает процедуру управления всеми документами, являющимися составной частью системы качества: регламентами, стандартами, нормативными документами, методиками анализа, инструкциями, техническими условиями, программным обеспечением.

Рассмотрим основные технические требования, соблюдение которых способствует обеспечению качества анализов.

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

- **человеческий фактор**

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

- **человеческий фактор**
- **окружающая среда**

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

- **человеческий фактор**
- **окружающая среда**
- **методы анализа и оценка их пригодности**

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

- **человеческий фактор**
- **окружающая среда**
- **методы анализа и оценка их пригодности**
- **используемое оборудование**

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

- **человеческий фактор**
- **окружающая среда**
- **методы анализа и оценка их пригодности**
- **используемое оборудование**
- **прослеживаемость измерений**

Аккредитация аналитической лаборатории

На качество выполняемых лабораторией анализов оказывают влияние многие факторы:

- **человеческий фактор**
- **окружающая среда**
- **методы анализа и оценка их пригодности**
- **используемое оборудование**
- **прослеживаемость измерений**
- **отбор образцов для анализа**

Аккредитация аналитической лаборатории

Руководство по качеству (РК) описывает систему качества в соответствии с установленной политикой в области качества и стандартом ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2017 "Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий," который включает следующие разделы:

Область применения

Включает информационные данные о лаборатории, область ее деятельности, область применения и назначение Руководства по качеству. Руководство по качеству распространяется на деятельность всех подразделений и сотрудников лаборатории, обеспечивающих выполнение работ из области аккредитации. Назначением РК является обеспечение основными сведениями о выполняемых работах для обеспечения их качества.

Термины и определения

В РК используют термины и определения по ИСО/МЭК 17000, ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения".

Требования к структуре

Должен быть определен статус лаборатории; организационная и управленческая структура лаборатории, в которой следует описать функции структурных подразделений лаборатории; ответственность, полномочия и взаимоотношения всех сотрудников, занятых в управлении, выполнении, проверке работ, влияющих на качество.

Требования к ресурсам

Персонал.

Руководство лаборатории должно определить: минимальные уровни квалификации и опыта, необходимые для назначения на ключевые места в лаборатории; что каждый член персонала получил достаточное обучение для компетентного выполнения анализов.

Окружающая среда.

Условия, в которых проводятся аналитические работы (включая источники энергии, освещение и окружающую среду), должны способствовать их правильному выполнению. Необходимо обеспечить такие условия окружающей среды, чтобы они не сводили на нет результаты работы или неблагоприятно на них сказывались.

Лаборатория должна контролировать и регистрировать условия окружающей среды в соответствии с техническими требованиями, методиками и т. д., если они влияют на результаты анализа. Пробы, реактивы, измерительные эталоны и образцы сравнения должны храниться с гарантией их целостности, защиты от загрязнений и потери идентифицируемости.

Оборудование.

Принято выделять такие категории оборудования, используемого при проведении анализа:

Оборудование.

Принято выделять такие категории оборудования, используемого при проведении анализа:

- оборудование общего назначения, которое не используется при проведении измерений или мало влияет на них (электроплитки, мешалки, системы обогрева, вентиляция и т. д.);

Оборудование.

Принято выделять такие категории оборудования, используемого при проведении анализа:

- оборудование общего назначения, которое не используется при проведении измерений или мало влияет на них (электроплитки, мешалки, системы обогрева, вентиляция и т. д.);
- оборудование для измерения объема (колбы, пипетки, бюретки) и измерительные приборы (весы, термометры, таймеры, спектрометры, хронометры и т. д.) Правильное использование данного оборудования имеет решающее значение для анализа;

Оборудование.

Принято выделять такие категории оборудования, используемого при проведении анализа:

- оборудование общего назначения, которое не используется при проведении измерений или мало влияет на них (электроплитки, мешалки, системы обогрева, вентиляция и т. д.);
- оборудование для измерения объема (колбы, пипетки, бюретки) и измерительные приборы (весы, термометры, таймеры, спектрометры, хронометры и т. д.) Правильное использование данного оборудования имеет решающее значение для анализа;
- физические измерительные стандарты (гири, образцовые термометры).

Прослеживаемость и неопределенность измерений.

Необходимо обеспечить возможность установления связи результата анализа с соответствующими эталонами, обычно национальными или международными, посредством неразрывной цепи сличений, имеющих установленные неопределенности. В данном случае под неопределенностью измерений понимается некоторый параметр, связанный с результатом измерения (например, стандартное отклонение) и характеризующий разброс значений, которые могут быть приписаны измеряемой величине.

Требования к процессу

Методы анализа.

Необходимо, чтобы методика анализа, выбранная для решения конкретной аналитической задачи, соответствовала поставленным целям, была оценена ее пригодность и она была документирована. Кроме того, нужно обеспечить прослеживаемость результатов анализа с определенной степенью неопределенности. Стандартизованные и общепринятые методики не должны считаться автоматически пригодными, а следует доказать, что лаборатория сама в состоянии получить установленные этой методикой характеристики.

Отбор, обработка и подготовка проб.

Проба, используемая для анализа, должна быть представительной частью исходного материала. При проведении отбора образцов необходимо контролировать факторы, влияющие на достоверность получаемых результатов. В лаборатории должна быть разработана процедура отбора проб, основанная на статистических методах, а также регистрации соответствующих данных и операций, относящихся к процедуре пробоотбора. Кроме того, должна быть система идентификации и сохранности анализируемых образцов.

Жалобы (претензии)

В РК предусматривается процедура регистрации претензий, их рассмотрения и разрешения, проведения корректирующих мероприятий в случае обоснованности претензий.

Управление несоответствующей работой

Управление несоответствиями включает их выявление, оценку их значимости, установление причин, проведение корректирующих мероприятий и оценку их эффективности, решение о возобновлении работ и извещение заказчика. Документальным подтверждением выявления несоответствий являются отрицательные результаты внутрилабораторного или внешнего контроля, внутренних проверок, анализа со стороны руководства, инспекционных проверок.

Обеспечение качества результатов анализа.

Для контроля достоверности получаемых результатов анализа необходимо располагать процедурами управления качеством, основанными на статистических методах. Эти процедуры могут включать регулярное использование эталонных материалов, а также внутреннее управление качеством с использованием вторичных эталонных материалов, участие в межлабораторных экспериментах, сравнение с другими методами анализа.

Внешний контроль качества является одним из наиболее лучших (и объективных) способов контроля аналитической лаборатории ее работы относительно требований и норм других лабораторий. Такое испытание помогает выявить не только повторяемость и воспроизводимость, но и систематические погрешности.

Отчетность о результатах.

Результаты анализа, полученные в лаборатории, должны быть сообщены точно, четко, недвусмысленно и объективно. Отчет о результатах анализа должен содержать:

- наименование документа;
- наименование и адрес лаборатории;
- идентификационный номер отчета;
- наименование и адрес заказчика;
- описание, состояние и идентификацию объекта анализа;
- дату получения образца и дату проведения анализа;
- ссылку на метод отбора образца;
- результаты анализа с указанием единиц измерения;
- ссылку на используемый метод анализа;
- имя, должность и подпись лица, утвердившего отчет.

Требования к системе менеджмента

В этом разделе описывается политика в области качества, которая должна быть документально оформлена; сформулирована и документально оформлена ответственность и полномочия в области качества, определены ответственные сотрудники за управлением и проверкой системы качества.

Управление документацией

Должен быть определен порядок обеспечения, разработки, учета, ведения, хранения, внесения изменений, изъятия из обращения документации, включенной в систему обеспечения качества.

Анализ запросов, заявок на подряд и контрактов

Лаборатория проводит аналитические работы на основании договоров с внешними заказчиками, планов аналитического контроля производства, заявок на анализ от собственных подразделений. В РК описывается процедура анализа контрактов руководителем лаборатории перед их утверждением.

Приобретение услуг и запасов

К услугам, оказываемых лаборатории относятся поверка, калибровка средств измерения, аттестация испытательного оборудования и рабочих мест, техническое обслуживание и ремонт оборудования, техническое обслуживание и ремонт помещений, инженерных систем, аттестация методик выполнения измерений, информационные услуги.

К запасам, приобретаемым лабораторией относят оборудование, стандартные образцы и образцы сравнения, материалы и реактивы, используемые для градуировки оборудования, приготовления растворов, используемые при выполнении методики и обеспечивающие работу оборудования, программные продукты.

Необходимо установить процедуры, обеспечивающие уверенность в пригодности приобретаемых услуг и запасов, например, проводить входной контроль, контроль в процессе хранения.

Улучшение

Лаборатория должна постоянно улучшать результативность системы менеджмента.

Корректирующие действия

Под корректирующими действиями понимаются мероприятия, направленные на устранение выявленных или возможных несоответствий. После выявления несоответствий проводится изучение причин их возникновения, выбор и проведение корректирующего действия, внесение при необходимости изменений в документы системы качества, документирование и контроль за выполнением и эффективностью корректирующих мероприятий, проведение дополнительных проверок.

Предупреждающие действия

Следует выявлять потенциальные источники несоответствий технического и организационного характера и проводить предупреждающие действия; актуализацию и разработку внутренней документации, повышение квалификации персонала, совершенствовать систему входного и внутреннего контроля, внедрять новые методики

Управление записями

Должна быть разработана система и вестись регистрация записей по проведению аналитических работ и данных по качеству, непосредственно или косвенно влияющих на качество проводимых аналитических работ.

Внутренние проверки

Внутренние проверки проводятся для проверки соответствия работы лаборатории установленным требованиям и должны предусматривать проверку работы всех элементов системы качества лаборатории в течении года.

Анализ со стороны руководства

Руководитель лаборатории должен анализировать результаты применения системы качества, в том числе: пригодности политики системы менеджмента, отчеты руководителей подразделений, результаты последних внутренних проверок, записи проведенных корректирующих и предупреждающих действий, оценок сторонних организаций, результаты межлабораторных сравнительных испытаний, изменений объемов и видов работ, обратные связи с заказчиками, претензии, наличие ресурсов, подготовки персонала. Результаты анализа со стороны руководства должны быть документированы.

Аккредитация аналитической лаборатории

Важным этапом при аккредитации (и последующих инспекционных проверках) является экспериментальная проверка способности лаборатории проводить анализы объектов из области аккредитации.

Оценка деятельности лаборатории.

При наличии стандартных образцов возможна оценка и одной лаборатории, в противном случае проводится оценочный эксперимент с привлечением нескольких лабораторий.

1. Оценка при наличии стандартного образца.

Стандартное отклонение повторяемости методики анализа используют для оценки внутренней прецизионности, а систематическую погрешность определяют сопоставлением результатов анализа с аттестованным содержанием определяемого компонента в стандартном образце.

Аккредитация аналитической лаборатории

Для оценки внутренней прецизионности проводятся измерения в условиях повторяемости. Полученную оценку стандартного отклонения внутренней прецизионности S_r сравнивают со стандартным отклонением повторяемости σ_r используемого стандартизованного метода анализа. Критерием приемлемости является соотношение

$$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2} < \frac{1}{\nu} \chi_{0.95}^2(\nu),$$

где $\chi_{0.95}^2(\nu)$ – 95% квантиль χ^2 – распределения с $\nu = n - 1$ степенями свободы, n – число параллельных измерений.

Аккредитация аналитической лаборатории

Здесь используется известный предельный переход $F(\nu_1, \nu_2)$ – распределения Фишера в $\chi^2(\nu_1)$ – распределение при стремлении $\nu_2 \rightarrow \infty$, поскольку значение σ_r считается надежно установленным в большом числе экспериментов. Для практического применения в случае двух параллельных измерений ($n = 2$) это неравенство удобно представить в таком виде

$$|x_{i1} - x_{i2}| < \sigma_r \sqrt{2\chi_{0.95}^2(\nu = 1)}.$$

Аккредитация аналитической лаборатории

При оценке систематической погрешности полученное экспериментально среднее значение определяемого компонента в результате n измерений в условиях повторяемости \bar{x} сравнивают с аттестованным содержанием μ . Поскольку полученное среднее значение является случайной величиной, характеризуемой стандартным отклонением

$$S_{\bar{x}}^2 = S_L^2 + \frac{1}{n} S_r^2 = S_R^2 - \frac{n-1}{n} S_R^2,$$

то критерием приемлемости значения систематической погрешности является неравенство

$$|\bar{x} - \mu| = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \frac{n-1}{n}\sigma_r^2}.$$

В часто встречающемся случае двух параллельных измерений $n = 2$ и мы получаем

$$|\bar{x} - \mu| = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \frac{1}{2}\sigma_r^2}.$$

2. Стандартные образцы отсутствуют.

При отсутствии стандартных образцов оценка деятельности лаборатории проводится сопоставлением с референтной лабораторией более высокого ранга.

При оценке систематической погрешности сравнивают средние значения, полученные в двух лабораториях. Разность средних значений имеет случайную погрешность, характеризуемую стандартным отклонением

$$S_{\bar{x}-\bar{y}}^2 = \sigma_L^2 + \frac{1}{n_1}\sigma_r^2 + \sigma_L^2 + \frac{1}{n_2}\sigma_r^2 = 2 \left[\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right) \right],$$

где n_1, n_2 – число параллельных измерений в первой и второй лабораториях.

Аккредитация аналитической лаборатории

Критерий приемлемости значения систематической погрешности имеет вид

$$|\bar{x} - \bar{y}| \leq 2\sqrt{2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}.$$

При $n_1 = n_2 = 2$ получаем

$$|\bar{x} - \bar{y}| \leq 2\sqrt{2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \frac{1}{2}}.$$

Текущая оценка деятельности ранее признанных компетентными лабораторий.

Гарантией удовлетворительного функционирования ранее признанной компетентной лаборатории является постоянная оценка ее деятельности, которая осуществляется либо путем инспекционных посещений, либо путем участия в оценочных экспериментах. В этом случае целесообразно проводить одновременно оценку большого количества лабораторий. При наличии стандартных образцов, оценка проводится как описывалось выше. В случае отсутствия стандартных образцов оценка каждой лаборатории основывается на совместном оценочном эксперименте.

Аккредитация аналитической лаборатории

Для оценки систематических погрешностей рассчитывают дисперсию воспроизводимости

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2,$$

где оценка межлабораторной дисперсии получается как

$$S_L^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 - \frac{1}{n} S_r^2.$$

Здесь p – число участвующих в оценочном эксперименте лабораторий, в каждой из которых проводится n – параллельных измерений, \bar{x}_i – среднее значение в i -ой лаборатории, \bar{x} – общее среднее.

Полученное общее среднее имеет дисперсию

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2$$

и критерием правильности результатов всех лабораторий является выполнение неравенства

$$\frac{S_{\bar{x}}^2}{\sigma_R^2 - (1 - 1/n)\sigma_r^2} \leq \frac{1}{p-1} \chi_{0.95}^2(p-1).$$

Аккредитация аналитической лаборатории

Если это неравенство выполняется, то можно считать, что все лаборатории получили достаточно точные результаты.

В противном случае используют критерий Граббса для исключения наиболее отклоняющихся результатов, и вновь повторяют оценку дисперсий до получения удовлетворительного результата оценки.

Пример.

Для оценки деятельности десяти лабораторий используется образец медного концентрата с аттестованным содержанием меди $\mu = 8.5\%$. Стандартизованная методика имеет показатели повторяемости $\sigma_r = 0.3\%$ и воспроизводимости $\sigma_R = 0,5\%$. Оценим внутрिलाбораторную прецизионность и систематическую погрешность по приведенным результатам анализа.

Аккредитация аналитической лаборатории

Номер лаборатории	Данные измерений	
1	8,1	8,7
2	8,9	9,1
3	7,8	8,6
4	9,9	9,7
5	8,6	9,0
6	7,0	8,0
7	8,2	8,4
8	8,7	8,5
9	9,7	9,5
10	9,1	9,9

Аккредитация аналитической лаборатории

По результатам анализа для каждой лаборатории находим средние значения, размах $x_{imax} - x_{imin}$ и оценку систематической лаборатории и сравниваем их с критическими значениями.

Номер лаборатории	\bar{x}	$ \bar{x} - \mu $	$ x_{i1} - x_{i2} $
1	8.4	0.1	0.6
2	9.0	0.5	0.2
3	8.2	0.3	0.8
4	9.8	1.3	0.2
5	8.8	0.3	0.4
6	7.5	1.0	1.0
7	8.3	0.2	0.2
8	8.6	0.1	0.2
9	9.6	1.1	0.2
10	9.5	1.0	0.8

Аккредитация аналитической лаборатории

Расхождения $|x_{i1} - x_{i2}|$, представленные в таблице, проверяются на выполнение неравенства

$$|x_{i1} - x_{i2}| < \sigma_r \sqrt{2\chi_{0.95}^2(\nu = 1)} = \mathbf{0.83}.$$

Из данных таблицы следует, что для лаборатории № 6 стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности превышает допустимое значение.

Для оценки систематической погрешности проверяют выполнение неравенства

$$|\bar{x}_i - \mu| = 2\sqrt{\sigma_R^2 - \frac{1}{2}\sigma_r^2} = \mathbf{0.91}.$$

Из данных таблицы следует, что для лабораторий №№ 4, 6, 9, 10 систематические погрешности превышают допустимое значение.

Пример.

В оценочном эксперименте участвовала $p = 11$ лабораторий. Стандартизованная методика имеет показатели повторяемости $\sigma_r = 0.2\%$ и воспроизводимости $\sigma_R = 0,3\%$. Оценим внутрिलाбораторную прецизионность и систематическую погрешность по приведенным результатам анализа.

Аккредитация аналитической лаборатории

Номер лаборатории	Данные измерений	
1	7,2	7,6
2	7,0	7,2
3	7,3	7,1
4	6,9	7,1
5	7,3	7,1
6	7,0	6,8
7	7,2	7,0
8	5,7	5,3
9	7,1	7,3
10	7,4	7,2
11	6,7	6,9

Аккредитация аналитической лаборатории

По результатам анализа для каждой лаборатории находим средние значения и размах $x_{imax} - x_{imin}$.

Номер лаборатории	\bar{x}	$ x_{i1} - x_{i2} $
1	7.4	0.4
2	7.1	0.2
3	7.2	0.2
4	7.0	0.2
5	7.2	0.2
6	6.9	0.2
7	7.1	0.2
8	5.5	0.4
9	7.2	0.2
10	7.3	0.2
11	6.8	0.2

Аккредитация аналитической лаборатории

Расхождения $|x_{i1} - x_{i2}|$, представленные в таблице, проверяются на выполнение неравенства

$$|x_{i1} - x_{i2}| < \sigma_r \sqrt{2\chi_{0.95}^2(\nu = 1)} = \mathbf{0.55}.$$

Из данных таблицы следует, что для всех лабораторий стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности имеет удовлетворительные значения.

Полученное общее среднее $\bar{x} = 6.97$ имеет дисперсию

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = \mathbf{0.268}.$$

Аккредитация аналитической лаборатории

Критерием правильности результатов всех лабораторий является выполнение неравенства

$$S_{\bar{x}}^2 \leq (\sigma_R^2 - \sigma_r^2/2) \frac{1}{10} \chi_{0.95}^2(10) = 0.128.$$

Поскольку это неравенство не выполняется, проверяем на выброс наиболее отличающееся среднее значение, полученное в лаборатории № 8 с помощью критерия Граббса

$$G = \frac{6.97 - 5.5}{\sqrt{0.268}} = 2.84 > G_{1\%}(p = 11) = 2.564.$$

Следовательно, данные лаборатории № 8 являются выбросом. После исключения снова рассчитываем

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.033 < 0.128,$$

так что результаты всех оставшихся лабораторий являются удовлетворительными.