

Читайте и узнаете:

- к чему может привести отсутствие в лаборатории оценки приемлемости результатов;
- какие факты указывают на то, что не все лаборатории хорошо ориентируются в показателях точности;
- что должна делать лаборатория, получившая неудовлетворительный результат участия в МСИ

Ключевые слова:

межлабораторные сравнительные испытания, провайдер МСИ, погрешность, испытательные лаборатории

МСИ. Работа над ошибками

А.В. Карташова

начальник отдела контроля качества ЗАО «РОСА», канд. биол. наук

Л.В. Тропынина

ведущий инженер отдела контроля качества ЗАО «РОСА»

Провайдером проанализированы результаты большого числа межлабораторных сравнительных испытаний, рассмотрены наиболее распространенные причины получения неудовлетворительных результатов участия лабораторий в МСИ

Участие лаборатории в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) — серьезная и ответственная процедура, по результатам которой в большинстве случаев выдается заключение о качестве выполненных анализов. К сожалению, от ошибок никто не застрахован, и лаборатория может иногда получить неудовлетворительный результат внешнего контроля. Главное — разобраться, почему лаборатория сработала неудачно.

Более чем 15-летний опыт ЗАО «РОСА» как провайдера внешних проверок квалификации лабораторий посредством МСИ, большое количество их участников (в программах хотя бы один раз принимали участие почти 2000 лабораторий) позволили собрать и проанализировать большое количество информации. В данной статье предлагается рассмотреть наиболее распространенные причины получения неудовлетворительных результатов участия в МСИ:

- случайные ошибки из-за невнимательности исполнителя;

- некорректно заявленная погрешность;
- несоблюдение условий проведения анализа и пренебрежительное отношение к устранению мешающих влияний;
- несоблюдение требований инструкции по приготовлению образца для контроля (ОК);
- использование несовершенных методик анализа.

Случайные ошибки

1. К случайным можно отнести ошибки исполнителя при выполнении расчетов и представлении окончательных результатов в протоколе. Например, часто ошибаются при переносе результата из рабочего журнала в протокол, указывают результат без учета разбавления или концентрирования определяемого компонента, не учитывают холостую пробу и т.д.

Еще пример случайной ошибки — представление результата анализа в единицах измерения, отличных от единиц, рекомендованных провайдером. Причины такой ошибки могут быть раз-

личны. В одном случае лаборатория самостоятельно исправляет в протоколе единицы измерения и указывает результат в единицах, привычных для данной лаборатории или указанных в методике. Провайдер видит, что действие было совершено осознанно и имеет право представить такой результат в отчете в нужных единицах измерений. В другом случае результат измерения приводят в тех единицах, которые указаны в методике, без исправления их в протоколе. Например, лаборатория представила результат в мг/л вместо требуемых мкг/л. Такой результат провайдер не имеет права исправлять и оценивает как грубый промах. Здесь следует отметить, что лаборатория должна выполнять рекомендации провайдера и относиться к ним как к пожеланию клиента, который может запросить результат в нужных ему единицах.

Часто при обработке результатов участников МСИ можно увидеть, как лаборатории, принадлежащие к одной организации, по-

лучают близкие, но не всегда правильные значения (рис. 1). В этом случае провайдеру остается только догадываться в чем причина — в недостаточной компетентности сотрудников лабораторий или в том, что результаты выданы по договоренности.

Иногда из разговоров с участниками МСИ мы узнаем много интересных деталей. Например, однажды сотрудник лаборатории, изучив отчет МСИ, с доса-

дой сообщил, что он получил близкие к аттестованному значению результаты, а в протокол, согласно распоряжению руководителя лаборатории, был вписан результат, полученный более опытным сотрудником и оказавшийся неудовлетворительным. Данный пример свидетельствует о том, что в лаборатории отсутствует процедура оценки приемлемости результатов, полученных в условиях вну-

трилабораторной прецизионности, и окончательный результат анализа принимается необоснованно. Кроме того, возникают опасения, что такой лабораторией могут быть выданы результаты под влиянием факторов, не имеющих отношение к процедуре выполнения анализа.

Некорректно указанная погрешность

Второй причиной получения неудовлетворительного результата может быть некорректно указанная погрешность, а точнее, незнание персоналом, какую характеристику погрешности необходимо указывать при проставлении результата в протокол анализа.

На диаграмме (рис. 2) приведены результаты определения содержания оксида алюминия в сульфате алюминия пятью лабораториями. Все лаборатории в приведенном примере применяли одну методику, описанную в ГОСТ 12966-85¹, и должны были бы указать одинаковые значения погрешности. Но из диаграммы видно, что две лаборатории, получив одинаковые результаты анализа (16,7 %), указали разные значения погрешности. В итоге один результат был признан удовлетворительным, а другой — сомнительным, из-за того что лаборатория заявила слишком маленькую погрешность, которую не смогла обеспечить.

В разговоре с исполнителем, получившим сомнительный результат, выяснилось, что в протоколе был указан не показатель точности, а норматив контроля

Рис. 1
Результаты определения полифосфатов в образце X

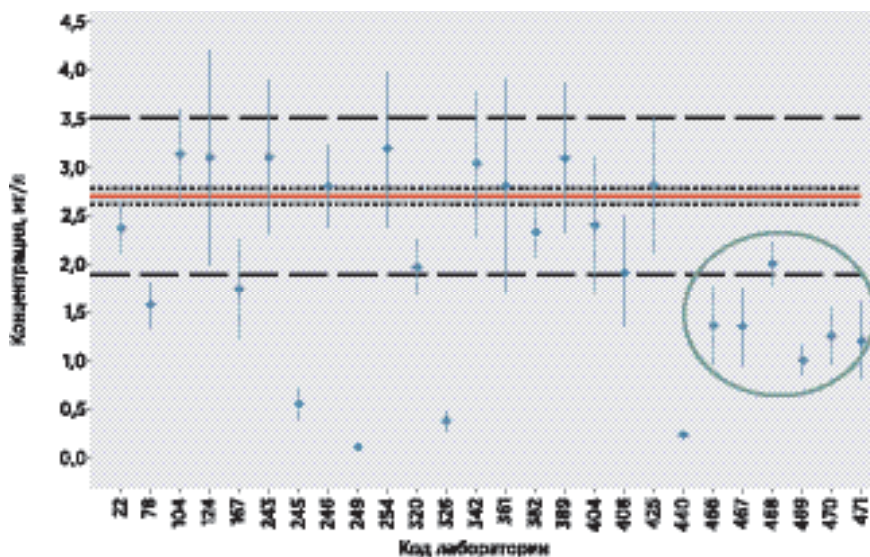
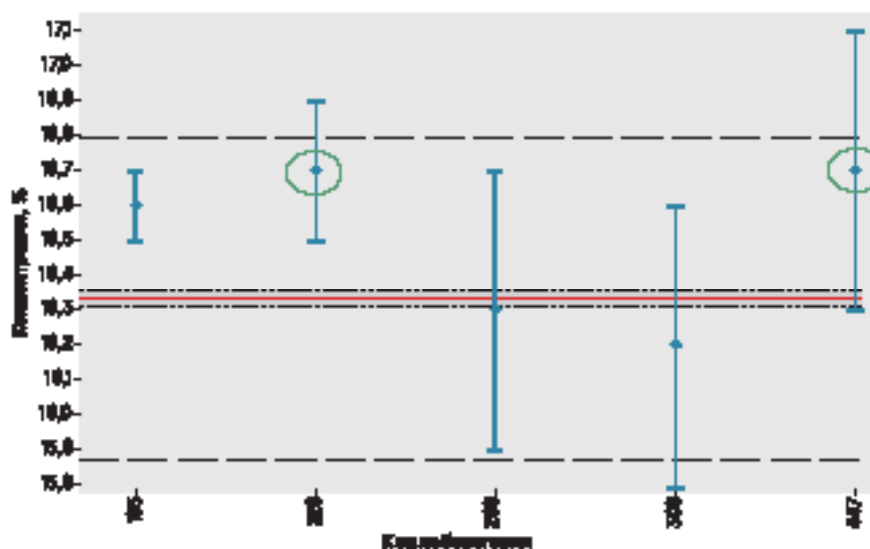


Рис. 2
Результаты определения оксида алюминия в образце Y



¹ ГОСТ 12966-85 «Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия», утв. Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам № 3183 от 30.09.85 г.

Испытания, измерения, анализ

Метрологические характеристики методики анализа (ГОСТ 12966-85)

[табл. 1]

Наименование показателя	Диапазон определяемых значений массовой доли, %	Норматив оперативного контроля		Показатель точности Δ , %
		сходимости результатов параллельных определений d , %	воспроизводимости результатов определений D , %	
Оксид алюминия	14–20	0,2	0,2	0,4

Результаты определения БПК₅ из протокола лаборатории, полученного провайдером

[табл. 2]

Кратность разведения	Результат определения кислорода на 1-й день, мг/л		Результат определения кислорода на 5-й день, мг/л		Результат определения БПК (сред. значение), мг/л
	1-е определение	2-е определение	1-е определение	2-е определение	
1:5	2,40	2,42	0	0,2	28,43
1:2	2,40	2,40	0	0,2	11,24

сходимости результатов измерений (см. табл. 1).

Еще один пример, иллюстрирующий, что не все лаборатории хорошо ориентируются в показателях точности и не умеют выбирать нужные значения, представляя результат анализа. Несколько лабораторий использовали при определении содержания железа в образце для контроля одну методику ПНД Ф 14.1:2:4.50-96² и получили одинаковые значения массовых концентраций, но привели в протоколах разные значения погрешности результатов измерений (30, 40 и 50 мкг/л). Согласно ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 для значения 210 мкг/л установлена расширенная относительная неопределенность результатов измерений 24 %, что в абсолютных единицах составляет 50 мкг/л. В этом случае непонятно, откуда взялись значения 30 мкг/л и 40 мкг/л. Лаборатории имеют право указывать внутрилабораторные показатели точности, которые, как правило, меньше приписанных значений по методике,

² ПНД Ф 14.1:2:4.50-96 «Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой».

но в этом случае они должны осознавать, что подтвердить такие значения намного сложнее.

Невыполнение требований методики

В качестве примера такой ошибки предлагаем рассмотреть результаты определения БПК₅. В табл. 2 приведены данные из протокола лаборатории, полученного провайдером.

Дополнительные сведения: результат анализа холостой пробы — 0,54 мг/л, окончательный результат анализа — 28,4 ± 3,7 мг/л.

Аттестованное значение БПК₅ в образце для контроля составляло 53,6 мг/л, и результат 28,4 мг/л был оценен как неудовлетворительный.

Достоверность результатов измерений обеспечивает выполнение следующих требований методики ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97:

- начальная массовая концентрация кислорода в пробе, измеряемая в 1-й день, должна быть не менее 8 мг/л;
- остаточная массовая концентрация кислорода, измеряемая

³ БПК₅ — биохимическая потребность в кислороде за 5 суток.

на 5-й день, должна быть не менее 3 мг/л;

- за 5 дней должно быть израсходовано более 50% кислорода от первоначального содержания;
- значение холостой пробы должно быть не более 0,5 мг/л.

При подробном рассмотрении данного протокола видно, что лаборатория не выполнила указанные выше требования методики:

- значение концентрации кислорода в холостой пробе превышает установленное значение и составляет 0,54 мг/л вместо 0,5 мг/л;

- начальная концентрация кислорода значительно ниже 8 мг/л;
- за 5 дней израсходовано более 50 % кислорода от первоначального содержания;

- остаточная концентрация кислорода на 5-й день инкубации — меньше 3 мг/л.

Таким образом, лаборатория не имела права рассчитывать и выдавать результат по полученным значениям. Совершенно очевидно, что в данном случае лаборатория некорректно выбрала разведения, что и послужило причиной получения неудовлетворительного заключения.

Невыполнение требований методики по странению мешающих влияний

Примером может служить определение алюминия в образце реальной природной воды, содержащей фторид-ионы на одном из этапов МСИ. Лаборатории, определявшие алюминий фотометрическим методом с алюминоном по ГОСТ 18165-89, пренебрегли описанной в методике процедурой устранения мешающего влияния фторидов, и, как следствие, получили неудовлетворительные результаты.

Несоблюдение инструкции по приготовлению образца для контроля

Еще одна распространенная ошибка — несоблюдение инструкции по приготовлению образца для контроля, которую участник МСИ получает вместе с образцом. Причины могут быть разными:

- неправильно взяты аликвоты (например, вместо нужного объема на разбавление использован весь полученный образец);
- не выполнены рекомендуемые провайдером процедуры (например, дополнительные расчеты перед проставлением результата в протокол);
- было отклонение от регламентированной провайдером процедуры пробоподготовки и др.

Ошибки или недостатки в методиках, официально допущенных к использованию

Самой большой неприятностью для лаборатории может быть выявление в процессе участия в МСИ ошибок или недостатков в методиках, официально допущенных к использованию. Примером такого случая может служить определение полифосфатов по ГОСТ 18309-72⁴.

В МСИ, организованных ЗАО «РОСА» в 2015 г., определение полифосфатов в образцах для

⁴ ГОСТ 18309-72 «Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов».

контроля выполняли 26 лабораторий. При этом 22 лаборатории применяли ГОСТ 18309-72 и только 4 лаборатории использовали ПНД Ф 14.1:2:4.248-07⁵. Все лаборатории, использовавшие

“
При обработке результатов участников МСИ можно увидеть, как лаборатории одной организации получают близкие и не всегда правильные значения
 ”

ПНД Ф, получили удовлетворительную оценку, а лаборатории, работавшие по ГОСТ 18309-72, в 73% случаев получили неудовлетворительные или сомнительные результаты.

Методики по ГОСТ и по ПНД Ф принципиально отличаются в части обработки пробы, прошедшей минерализацию. В первом случае пробу после минерализации переносят в мерную колбу без нейтрализации, в другом — сначала нейтрализуют до установленного значения *pH*.

Известно, что реакция образования синего фосфорномолибденового комплекса очень чувстви-

⁵ ПНД Ф 14.1:2:4.248-07 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора».

тельна к значению *pH*, и в сильноокислой среде образуется соединение почти черного цвета, что не позволяет проводить фотометрические измерения. Все лаборатории, работавшие по ГОСТ, подтвердили, что полученный окрашенный раствор пришлось разбавлять несколько раз. При разбавлении получались нестабильные результаты, существенно различающиеся по значению. В этой ситуации специалисты вынуждены были просто выбирать результат, а не выдавать его обоснованно. Таким образом, многие лаборатории при проведении МСИ обнаружили, что в ГОСТ 18309-72 отсутствует очень важная операция — нейтрализация пробы после минерализации.

Характерно, что ни одна из лабораторий, к которой мы обращались с вопросом о причинах получения неудовлетворительного результата по полифосфатам, не проводила внутрилабораторный контроль точности результатов измерений с применением контрольных образцов, содержащих именно полифосфаты, а готовили образцы только с использованием стандартных образцов состава раствора фосфатов. Фактически контроль в лабораториях велся только по процедуре измерения, минуя процедуру пробоподготовки. Если бы внутрилабораторный контроль выполнялся с учетом рекомендаций ГОСТ Р ИСО 5725-

“
Самой большой неприятностью для лаборатории может быть выявление в процессе участия МСИ ошибок или недостатков в методиках, официально допущенных к использованию.
 ”

Испытания, измерения, анализ

В перечень действий руководителя лаборатории не должен входить звонок провайдеру с просьбой исправить результат из-за допущенной ошибки

2002⁶ и был приближен к реальным условиям выполнения анализа, то несовершенство методики было бы давно обнаружено и устранено.

Что должна делать лаборатория, получившая неудовлетворительный результат участия в МСИ?

В первую очередь, самостоятельно установить коренную причину получения такого результата, разработать адекватные корректирующие действия и, прежде всего, донести информацию об ошибке до всего персонала. Ни при каких обстоятельствах в перечень действий руководителя лаборатории не должен входить звонок провайдеру с просьбой исправить результат из-за допущенной ошибки. Провайдер не имеет права вносить измене-

ния в отчет с результатами МСИ после его опубликования.

В качестве предупреждающих можно рекомендовать сотрудникам лабораторий следующие действия:

- проводить необходимый внутрилабораторный контроль;
- внимательно читать инструкцию провайдера, прилагаемую к образцу для контроля;
- соблюдать требования и условия выполнения анализа, уста-

новленные методикой, и рекомендации провайдера;

- проверять наличие и устранять мешающие влияния компонентов, указанных в методике, даже если в практике лаборатории эти компоненты не встречаются;
- выдавать результат анализа в единицах, запрашиваемых провайдером;
- указывать правильное значение погрешности результатов измерения.



Резюме

Участие лаборатории в межлабораторных сравнительных испытаниях — ответственная процедура, по результатам которой выдается заключение о качестве выполненных анализов. К сожалению, не всегда результат внешнего контроля для лаборатории удовлетворителен. Главное — разобраться в причинах, выяснить, почему лаборатория сработала неудачно.

⁶ ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

РЕКЛАМА НА САЙТЕ RIA-STK.RU — антикризисная терапия

Показания: **ослабление позиций** бизнеса на рынке

Назначение: **240 000** посещений сайта **ria-stk.ru** в месяц

Результат: **устойчивый прибыльный рост** вашего бизнеса