

А.Б. Шаевич

**Аналитическая
служба**
**как
система**



МОСКВА «ХИМИЯ» 1981

Шаевич А. Б.

Аналитическая служба как система.— М.: Химия, 1981.— 264 с., ил.

Сформулированы требования к методам аналитического контроля. Особое внимание уделено способам обеспечения достоверности аналитической информации на стадиях разработки, стандартизации, освоения и серийного применения аналитических методов и аппаратуры. Рассмотрено состояние и пути совершенствования аналитической службы, как звена управления технологическими процессами.

Предназначена для работников аналитических лабораторий, служб КИП и автоматики, стандартизации и контроля качества, разработчиков технологических процессов и систем их регулирования. Полезна преподавателям и студентам высших и средних учебных заведений.

264 с., 12 табл., 69 рис., 153 литературных ссылки.

Рецензенты: ЛИПИС Л. В. д. х. н. проф.,
ФИЛИППОВА Н. А. д. х. н. проф.

Ш 20506-019
050(01)-81-19-81.1804000000

© Издательство «Химия», 1981 г.

СОДЕРЖАНИЕ

К читателю	6
Предисловие	8
Глава 1. Введение. Аналитическая служба как система	11
1.1. Определение. Цели	11
1.2. Особенности	14
1.3. Предъявляемые требования	18
1.4. Структура, внешние связи, границы	20
1.5. Основные стадии работ по управлению качеством аналитической службы	22
1.6. Задачи оптимизации	24
ЧАСТЬ I. АНАЛИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ КАК СИСТЕМЫ	26
<hr/>	
Глава 2. Полнота данных анализа. Оперативность деятельности	26
Глава 3. Достоверность данных анализа и заключений о составе веществ и сред (общая характеристика, задачи)	31
3.1. Достоверность данных анализа при изучении состава	32
3.2. Достоверность данных анализа и заключений о составе веществ и сред при оценивании состава	35
3.2.1. Содержание задачи	35
3.2.2. Задача об обобщенных оценках	37
3.2.3. Задача об индивидуальных оценках	41
3.3. Прогнозируемая, необходимая, стандартизованная и реально обеспечиваемая точность результата анализа. Критерии для оптимизации нормирования и определения содержаний	44
Глава 4. Индивидуальные оценки при наличии норматива на содержание компонента	50
4.1. Варианты тактики	51
4.2. Тактика при наличии резерва качества по содержанию контролируемого компонента	54
4.3. Тактика в отсутствие резерва качества	58
Глава 5. Обобщенные оценки при наличии норматива на содержание компонента	67
5.1. Основные зависимости	67
5.2. Типовые задачи и их решения	70

Глава 6. Оценки в отсутствие норматива на содержание компонента	101
6.1. Основные зависимости	102
6.2. Типовые задачи и их решения	107
6.3. Дополнительные замечания	111
Глава 7. Комплексная стандартизация химического состава и методов анализа веществ	113
7.1. Согласованность необходимой и стандартизованной точности	114
7.2. Нормирование внешнего допуска на содержание компонента	118
7.2.1. Нормирование поля допуска	119
7.2.2. Нормирование точности указания границ	123
7.3. Стандартизация точности результатов анализа	126
7.4. Согласование необходимой и стандартизуемой точности	128
7.5. Способы указания величин, характеризующих точность анализа	132
7.6. Метрологическая экспертиза проектов стандартов	136
Глава 8. Методические особенности оценивания реальной точности результатов количественного анализа	140
8.1. Особенности задачи	141
8.1.1. Оценивание предельной погрешности	141
8.1.2. Оценивание частоты появления больших и малых погрешностей	145
8.2. Границы погрешностей	147
8.3. Разновидности частных задач	151
8.4. Требования к исходным данным. Представление результатов	155
Глава 9. Реально обеспечиваемая точность	159
9.1. Черные металлы и их сплавы	159
9.1.1. Массовые производственные анализы	159
9.1.2. Прецизионные анализы	164
9.2. Цветные металлы и сплавы	166
9.3. Минеральное сырье и вещества, близкие ему по сложности	168
9.4. Химические и нефтехимические продукты	170
9.4.1. Очищенные химические продукты	170
9.4.2. Химические удобрения	171
9.4.3. Пластмассы	172
9.4.4. Продукты переработки нефти	173
9.5. Загрязнения окружающей среды	175
9.6. Некоторые общие выводы. Возможные области их использования	180

ЧАСТЬ II. СИНТЕЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ КАК СИСТЕМЫ. ЕЕ РЕАЛИЗАЦИЯ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ 185

Глава 10. Выбор методики анализа (аналитического прибора)	185
10.1. Содержание задачи	185
10.2. Параметры методики. Определение их значений	188

10.3. Согласование значений параметров	193
10.3.1. Выбор по одному единичному параметру	194
10.3.2. Выбор по двум единичным параметрам	194
10.3.3. Выбор при числе ограничивающих параметров, большем двух	196
10.4. Сравнение методик	198
10.5. Стадии работы по выбору методики (прибора)	202

Глава 11. Освоение аналитической методики (прибора) 204

11.1. Сущность задачи	204
11.2. Источники погрешностей результатов анализа	205
11.3. Доказательство правильности результатов анализа	208
11.3.1. Методологические основы	209
11.3.2. Способы доказательства	212
11.4. Аттестация методик	224

Глава 12. Управление реально обеспечиваемой точностью результатов анализа 230

12.1. Сущность задачи	230
12.2. Текущий контроль	234
12.3. Последующий контроль	244
12.4. Анализ данных и выработка решений	250
12.5. Качество работы лабораторий. Аттестация лабораторий	255
<i>Литература</i>	260

Перед читателем — необычная книга. Необычна она по решаемой в ней задаче, по содержанию и структуре. В ней рассмотрены важные аспекты прикладной аналитической химии, т. е. той стороны деятельности людей, называющих себя аналитиками (иногда — химиками-аналитиками), которая нацелена на выполнение определенных социальных и технических задач в различных областях народного хозяйства, здравоохранения и охраны среды обитания человека.

Книга построена на основе прогрессивного системного подхода к структуре и деятельности аналитической службы. Не имеет смысла излагать здесь содержание книги; достаточно сказать, что обобщения, возникшие в результате системного подхода, позволили в широком плане представить все основные функциональные элементы аналитической службы, показать задачи каждого из них, связи между ними, обосновать пути их совершенствования. Самый подход к теме и фактический материал, содержащийся в книге, позволят многочисленным руководителям аналитических лабораторий, будь это лаборатория крупного завода или отраслевого института, агрохимическая лаборатория, санитарно-гигиеническая или клиническая лаборатория, расширить сферу видения своих задач, оценить степень несовершенства в организации аналитического контроля, наметить дальние и ближние цели для улучшения работы лаборатории. Не менее важно понимание проблем, поставленных в данной книге, руководителями предприятий и учреждений, отделов и управлений, организующих аналитическую службу и использующих ее «продукцию» (в том числе занимающихся стандартизацией в этих областях). Но не только руководители, а и все аналитики высшего и среднего звена почерпнут в этой книге много полезного для своей деятельности: в ней содержится не просто информационный, но, я бы сказал, учебный материал, по ней надо учиться технологии аналитической службы.

В связи с индустриализацией и последующим развитием нашей страны и сопутствующим развитием аналитической службы в СССР были изданы в разное время книги Иольсона, Виноградова, Селиванова, Трейгера, Ляликова, Смирнова, Стриганова и Хршановского, в последнее время — Мусакина, Рачинского и Суглобова, в которых показаны лишь те или иные элементы организации аналитической службы, преимущественно технические: устройство лабораторий, автоматизация и механизация лабораторной работы, типовое оборудование, документация, иногда рекомендуемые методы. Более общий характер имеет зарубежное руководство Сиггна, в котором дан достаточно полный обзор отдельных аналитических задач и средств для их решения. Довольно велик и список вышедших как у нас, так и за рубежом книг по

таким метрологическим аспектам анализа как способы обработки и оценки результатов анализа (Шаевича, Адамовича, Зайделя, Алексева и Коровина, Чарыкина, Налимова, Доерфеля, Экшлагера и др.). Но все эти книги, как бы полезны они ни были, в общем рассматривают отдельные элементы химико-аналитической системы и не показывают ее в целом как службу. И поэтому есть все основания утверждать, что данная книга — первая в своем роде, что она представляет материальную основу для нового обобщения прикладной аналитической химии как аналитической службы. Возможно, что в книге имеются и дискуссионные положения и неточности. Однако не они являются определяющими.

Книга А. Б. Шаевича — творческая, очень многое из того, что в ней содержится — результат многолетней практической и исследовательской работы автора — известного и авторитетного ученого в области, лежащей на стыке метрологии и химического анализа. Вся эта работа и подготовила его к созданию настоящей книги, которая, я уверен, будет с интересом и пользой прочтена всеми, кто трудится в аналитической службе и кто, в порядке, так сказать, системных связей, взаимодействует с нею.

*Заслуженный деятель науки и техники РСФСР,
профессор, доктор химических наук
Ю. А. КЛЯЧКО*

*Светлой памяти
моих учителей-аналитиков*

*В. Г. КОРИЦКОГО, Л. В. ЛИПИСА,
С. М. РАЙСКОГО, В. М. СОЛОВЬЕВА*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Информация о составе и строении веществ — необходимое условие успешного управления технологическими процессами, обеспечения надлежащего качества промышленного сырья и продукции, повышения эффективности сельскохозяйственного производства, решения экологических проблем, совершенствования здравоохранения. Она во многом определяет возможности и результаты исследований в области естественных наук. Потребность в такой информации экспоненциально возрастает: увеличивается количество выполняемых анализов, возрастает число изучаемых и контролируемых веществ, расширяется интервал определяемых содержаний. При этом ужесточаются требования к оперативности получения результатов анализов и их достоверности.

Научно-техническая революция и ее следствия — широкое использование новых и повышение требований к качеству традиционных материалов, автоматизация производства, проблемы охраны окружающей среды и многие другие, резко усложнили требования, предъявляемые к аналитической службе. Аналитики, приборостроители, стандартизаторы и другие специалисты прилагают усилия, чтобы удовлетворить подобные требования. Результатом этих усилий являются успехи в решении важных задач, относящихся к разработке теории и приложений различных аналитических методов, приборов, их стандартизации и к некоторым другим аспектам деятельности аналитической службы.

Вместе с тем, как представляется, на современном этапе ощущается относительно слабое развитие работ обобщающего характера. Подобные работы, конечно, не должны противопоставляться прочим, но они необходимы: общепризнано [1], что если исследование ограничивается лишь рассмотрением конкретных фактов и складывающихся повседневных ситуаций и не вооружено общей

методологией их научного познания, а также избегает при этом обоснованных теоретических обобщений, то такое исследование неизбежно скатывается на позиции эмпиризма.

Предлагаемая вниманию читателей книга преследует цель восполнить имеющийся пробел. В течение ряда лет автор пытался внести посильный вклад в формирование и развитие общей концепции деятельности аналитической службы, рассматривая ее как сложную систему. Некоторые из полученных результатов изложены в литературе [2, 3]. Разумеется, рассмотреть все многообразие компонентов столь сложной системы, их внутри- и межсистемных отношений и связей — задача, выходящая за рамки одной публикации. Поэтому было сочтено целесообразным ограничиться изложением общего очерка аналитической службы, как системы, наиболее важных проблем, относящихся к анализу этой системы (часть I), и ее синтезу, включая развитие и совершенствование (часть II), хотя четко подразделить эти две задачи не всегда удается. Основное внимание уделено сближению требований, предъявляемых к аналитической службе, и ее возможностей. Представлялось необходимым показать важность учета в деятельности аналитической службы целей систем верхнего уровня — тех, на которые она работает. Другим важным аспектом являлось стремление показать необходимость реализовать общие принципы в каждом частном случае. Особое внимание уделено рассмотрению внутренней логики тех или иных проблем.

Ограниченный объем издания не позволил изложить ряд важных вопросов, в частности относящихся к градуированию, а также к изготовлению, исследованию и аттестации стандартных образцов.

Предназначая эту книгу не только специалистам, участвующим в проектировании и осуществлении деятельности аналитической службы, но и преподавателям, аспирантам и студентам, автор хотел бы способствовать преодолению традиционного подхода к преподаванию анализа как чисто химической дисциплины, а также поднятию престижа этой дисциплины путем обогащения ее содержания концепциями, введение которых диктуется жизнью.

Изданию настоящей книги во многом способствовали активный интерес и поддержка со стороны члена-корреспондента Академии наук СССР Ю. А. Золотова, тщательное и конструктивное рецензирование, осуществленное заслуженным деятелем науки и

техники РСФСР проф. Ю. А. Клячко, доктором химических наук Н. А. Филипповой, профессором, доктором технических наук [Л. В. Липисом]. Всем указанным лицам автор искренне благодарен.

Изложение столь сложной и во многом новой проблемы, скорее всего, не свободно от недостатков. Автор будет признателен за критику, пожелания и замечания.

ВВЕДЕНИЕ. АНАЛИТИЧЕСКАЯ СЛУЖБА КАК СИСТЕМА

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ. ЦЕЛИ

Аналитическую службу можно определить как сложную систему, действующую с целью получения данных о химическом составе, реже — химическом строении веществ, которые необходимы для материального производства, рационального использования природных ресурсов и охраны среды, здравоохранения, научных исследований. С учетом указанной генеральной цели аналитическую службу следует отнести к числу больших информационно-измерительных систем.

В многообразии задач, решаемых аналитической службой, можно выделить элементарное составляющее: определение i -го компонента (изотопа, элемента, соединения, группы соединений) в j -м интервале его содержания в k -м веществе (группе веществ) по l -ой методике m -м аналитиком (аналитическим прибором). Часть аналитической службы, осуществляющую решение подобной задачи, назовем ее элементарным звеном. Будем считать, что два элементарных звена в общем различны, если отличаются хотя бы одной составляющей (компонент, интервал содержания, вещество, методика, персонал или прибор). Кроме частных задач, решаемых каждым таким звеном, имеются и общие для некоторого множества звеньев, например, стандартизация методик анализа, подготовка кадров аналитиков и много других. Таким образом, аналитическую службу следует рассматривать как сложную систему, состоящую не только из модулей — элементарных звеньев, но и ряда более крупных подсистем.

Формулировка генеральной цели аналитической службы, изложенная выше, может быть конкретизирована как получение данных, необходимых для решения задач, возникающих при изучении состава веществ, оценивании соответствия этого состава тем или иным требованиям и при управлении составом.

Под изучением состава целесообразно понимать установление (нахождение, определение) качественного и (или) количественного состава веществ (всех или части их компонентов) в условиях, когда не производится, по крайней мере на первых порах, сопоставление полученных результатов с некоторыми показателями, например с нормами на состав, с характеристиками других веществ аналогичного назначения, т. е. когда непосредственной задачей является лишь получение объективных данных о составе вещества. При необходимости достоверность таких данных оценивают.

Понятие достоверность шире понятия точность. Его используют для того, чтобы характеризовать соответствие суждения (вывода, заключения) объективной реальности. Подобные суждения могут быть подтверждены не только количественными данными, но и качественными оценками (да, нет). Точность принято характеризовать предельной для данной доверительной вероятности погрешностью. Достоверность—вероятностью того, что суждение является верным. Когда речь будет идти о данных количественного анализа, вместо общего термина достоверность мы будем использовать термин точность (см. также разд. 3.4). Когда же будет идти речь об анализе вообще,— как количественном, так и качественном, мы будем применять термин «достоверность данных анализа».

Обсуждение достоверности данных изучения состава должно включать рассмотрение по крайней мере трех аспектов этой проблемы. Можно обсуждать достоверность данных о составе порции вещества (например навески), подвергаемой анализу (о допустимых и фактических погрешностях, способах их уменьшения и т. п.). Подобное обсуждение можно вести и применительно к данным о составе пробы, поступившей в лабораторию (в этом случае, кроме перечисленных выше обстоятельств, следует рассмотреть и погрешности, обусловленные неоднородностью пробы, а также способы их уменьшения). Наконец, может представлять интерес и достоверность данных о составе основной массы вещества (генеральной совокупности), от которой взята часть (выборка)—лабораторная проба (в этом случае кроме перечисленных выше обстоятельств следует принять во внимание и погрешности опробования). В частных случаях (анализ без отбора проб, анализ практически однородных веществ, например жидкостей) тот или иной аспект может быть исключен из рассмотрения.

При оценивании состава возникает проблема соответствия содержания компонента в основной массе вещества некоторым требованиям (критериям). Различие между изучением и оцениванием можно проиллюстрировать примером. Пусть необходимо решить, принадлежит ли партия некоторого продукта к тому или иному сорту (марке). Даже из общих соображений очевидно, что достоверность заключения здесь зависит не только от достоверности результата анализа, но и от представительности взятой пробы. Кроме того, при прочих равных условиях, вероятность ошибочно оценить принадлежность будет тем меньше, чем дальше отстоит результат анализа—оценка содержания от браковочной границы (и наоборот). Так в лучших сортах технического фурфурола допускается содержание кислот, в пересчете на уксусную, не более 0,04%. Можно исследовать точность определений этого показателя, получив в результате оценку наибольшей погрешности, например, как «не более 0,01% для доверительной вероятности 0,95». Однако достоверность заключения о том, что содержание кислот в очередной партии продукта соответствует

нормативу «не более 0,04%», будет разной, в зависимости от того, каков результат анализа представительной пробы (при данной его точности). Если получен результат 0,017%, можно утверждать с достаточной уверенностью, что качество партий продукта соответствует нормативу, но при результате 0,038% подобное заключение свидетельствует, скорее, о наличии у лица, его сформулировавшего, склонности к риску.

Принимая во внимание отмеченные различия, можно определить оценивание соответствия состава тем или иным показателям как процесс, включающий не только получение результата испытания, установление источников и границ неопределенности его значения, но и сопоставление его с некоторыми показателями, а также оценивание достоверности сделанного вывода. Так, в приведенном выше примере (задача о принадлежности партии продукта к тому или иному сорту, марке), необходимо: выполнить анализ, оценить (знать) достоверность его данных, принять во внимание представительность пробы, с учетом всего этого сопоставить результат испытания с нормами на состав данного продукта, решить, принадлежит ли партия к некоторому сорту и, наконец, оценить достоверность сделанного заключения. Одной из наиболее распространенных задач, решаемых на основе подобного оценивания, является контроль химического состава веществ.

С учетом изложенного нельзя признать удачным применение термина «аналитический контроль» как синонима выполнения анализов. Аналитик (или прибор, если он регистрирующий или показывающий) не контролирует состав, а лишь представляет результаты анализов в распоряжение тех лиц, которые сравнивают эти результаты с заданными величинами (например, в распоряжение оператора, управляющего технологическим процессом).

Под управлением составом уместно понимать процесс, включающий не только все перечисленные стадии, но и управляющие воздействия. Такими воздействиями могут быть, например, добавки реагентов при осуществлении некоторого химико-технологического процесса с целью изменить состав в необходимом направлении. Другой пример—принятие той или иной схемы переработки сырья или использования материалов в зависимости от их состава. Хотя здесь изменение состава вещества не происходит, но управление есть: так, может быть принято решение приостановить использование материала, поступившего на машиностроительный завод, из-за несоответствия данных приемочного контроля у потребителя данным сертификата поставщика. В общем случае управление включает и контроль результатов управляющих воздействий. Оно обычно осуществляется не подразделениями аналитической службы, а теми, кому она поставляет результаты определенных химического состава.

Исторически сложилось так, что опробование является самостоятельной областью деятельности, связанной с аналитической службой, но чаще всего не входящей в нее. Зоной общих интересов являются, главным образом, проблемы, связанные с сокраще-

нием проб, поступающих в аналитическую лабораторию, а иногда — выяснение, какой участок (анализа или опробования) ответственен за недостаточную достоверность данных. В соответствии с темой настоящей книги мы будем рассматривать лишь часть проблемы, которая относится к деятельности аналитической службы. Вместе с тем, следует обратить внимание на важность комплексного рассмотрения всей проблемы в целом, так как в каждом конкретном случае должно быть достигнуто некоторое оптимальное соотношение между погрешностями опробования и анализа, с учетом допустимой общей погрешности результата испытания, включающего опробование и анализ. Развитие работ в этом направлении представляется крайне необходимым.

Кроме отмеченного выше разнообразия проблем, следует отметить и разнообразие подходов и условий. Так, содержание определяемого компонента в основной массе вещества можно рассматривать как постоянную или переменную величину в зависимости от постановки задачи. Если контролируется содержание остаточного мономера в однородной пробе, представляющей партию полимерного материала, то по существу задачи средней состав партии можно считать постоянным. Если же предметом контроля является среднее содержание мономера в разных партиях продукта, то определяемую величину следует рассматривать как переменную. Наконец, надо принять во внимание, что данные о составе могут быть получены в результате качественного или количественного анализа (иногда выделяют полуколичественный), в условиях реализации разных законов распределения погрешностей опробования и анализа, а также законов распределения содержаний (когда последние рассматривают как переменные величины). В связи с разнообразием возможных сочетаний подобных условий уместно представить их в виде сводной схемы (табл. 1).

1.2. ОСОБЕННОСТИ

Понятие система лежит в основе методологии системного подхода к рассмотрению сложных объектов и процессов — подхода, интенсивно развиваемого в последние десятилетия и оказавшегося плодотворным. Единого определения этого понятия не выработано: по разным оценкам [4], можно отобрать от 17 до 40 определений. Для рассматриваемой задачи, по-видимому, достаточным является определение: «Система — это комплекс взаимосвязанных частей (подсистем), объединенных для достижения некоторого набора целей».

Приведенное в разд. 1.1 определение включает лишь главные черты аналитической службы, как системы. Целесообразно рассмотреть ее особенности более подробно.

То, что аналитическая служба является сложной системой, следует из разнообразия анализируемых веществ, определяемых в

них компонентов и интервалов их содержаний, методов, аппаратуры, внутренних и внешних связей, а также способов организации ее деятельности. В свою очередь, она есть подсистема по отношению к системам более высокого уровня: так, в области контроля производства некоторого продукта она является подсистемой по отношению к этому производству (рис. 1).

Аналитическая служба связана с другими системами, не только верхнего уровня, но и смежными: так, в области контроля технологических процессов она связана с опробованием, приборостроением, материально-техническим снабжением и др. Наличие ее связей с системами верхнего уровня и смежными системами позволяет отнести ее к числу открытых систем. Рассматриваемая система — искусственная, т. е. созданная и развивающаяся в результате деятельности человека. Она является эмпирической организационной системой, т. е. конкретной оперативной системой, состоящей из людей, аппаратуры, веществ, производственных площадей, энергетических ресурсов и других физических объектов (в противоположность эмпирическим, концептуальные системы включают теоретические структуры, например система геометрических понятий [5]).

Аналитическая служба характеризуется наличием элементов иерархии внутри системы: центров, осуществляющих научно-методическое руководство, лабораторий, имеющих разный круг задач, уровень ответственности, и т. п. Наряду с этим, нет оснований говорить о строгой иерархичности на основе централизации, как о принципе построения этой службы: так, ее деятельность в разных отраслях осуществляется в значительной мере обособленно, хотя и на основе общих теоретико-методических принципов и закономерностей. Эта система может быть отнесена к числу постоянных и относительно стабильных. Постоянных — потому, что

РИС. 1. Структурная схема производства вещества (материала, продукта) и его контроля.

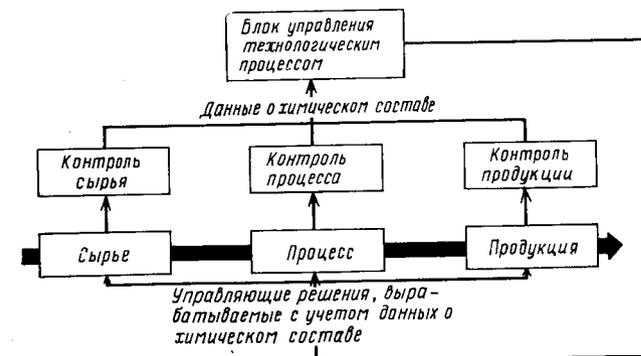


ТАБЛИЦА 1.

Возможные ситуации при рассмотрении проблемы достоверности данных при изучении, оценочных составов веществ и управлении им

Изучаемая, оцениваемая, регулируемая величина	Постоянная		Переменная			
			детерминированно изменяющаяся		случайная	
Закон изменения изучаемой величины	—	—	Два состояния (есть, нет)	Детерминированная функциональная зависимость	Распределение веществ по двум группам (есть, нет)	Случайная функциональная зависимость
Испытание	Качественное	Количественное	Качественное	Количественное	Качественное	Количественное
Стадия испытания	Опробование	Анализ	Опробование	Анализ	Опробование	Анализ
Закон распределения погрешностей обследования и анализа	Опробование	Анализ	Опробование	Анализ	Опробование	Анализ
Сопоставление с нормативами, характеристиками других веществ и другими показателями	Нормальный, логарифмически нормальный и другие (для качественного анализа — закон распределения погрешностей при оценках типа «есть, нет», что особенно важно при определенных «вблизи предела обнаружения»)					
Величина, достоверность значения которой подлежит обсуждению	На стадии изучения состава веществ не выполняется; производится при оценивании (чаще всего — при контроле) и управлении, как обязательный этап					
	При изучении состава — данные качественных и количественных испытаний (для задач аналитической службы — данные качественного и количественного анализов). При оценивании и управлении — то же и данные сопоставления оценок качества (состояния) веществ и сред с нормативами, характеристиками других веществ и аналогичными показателями					

она будет существовать в течение обозримого исторического периода, стабильных — потому, что ее основные свойства и функции существенным образом не изменяются. В то же время ей присущи черты динамической системы: она развивается. Таким образом, ее действие осуществляется на основе диалектического единства стабильности и динамичности. Аналитическая служба характеризуется способностью к адаптации — приспособлению к новым задачам путем количественных и качественных изменений внутри системы. Для нее характерно единство структурно-функциональных организованности и разнообразия (в части методов, аппаратуры, нормативно-технических документов, форм построения и других элементов).

У читателя — неспециалиста по системному подходу возможен вопрос: что дает признание того факта, что аналитическую службу можно рассматривать как систему? Ответ, коротко говоря, состоит в том, что главной отличительной особенностью и достоинством системного подхода являются сосредоточение внимания на целях системы верхнего уровня, а также учет всех существенных связей и ограничений. В соответствии с этим методология такого подхода предусматривает выполнение определенной последовательности действий, которые необходимы для реалистического суждения о качестве и эффективности анализируемой или проектируемой (синтезируемой) системы и для поиска путей ее совершенствования, — реализации своего рода типовой программы, которая, конечно, должна быть наполнена специфическим содержанием применительно к каждой рассматриваемой системе.

В общих чертах [6] такая программа включает сначала постановку задачи: определяют объект исследования (изучения, рассмотрения); формулируют цели действия системы и (или) ее частей, а также требования, которым она должна удовлетворять для достижения поставленных целей; разрабатывают и применяют критерии, необходимые для того, чтобы судить о полноте выполнения требований к системе и достижения целей, а также для того, чтобы использовать подобные суждения для управления системой. Затем выполняют структуризацию изучаемой системы (разбиение ее на звенья) и очерчивают ее границы (т. е. все то, что имеет отношение к изучаемой системе, разделяют на две части: внешнюю среду и собственно изучаемую систему). Далее составляют модель действия системы, математическую или иную. Для этого сначала выделяют те элементы системы, взаимодействия между которыми представляют интерес, а также элементарные воздействия на систему. Выделенные элементы и взаимодействия описывают с помощью тех или иных параметров. Каждому параметру должна быть задана область его определения, с помощью числовых или качественных данных. После этого устанавливают (находят) зависимости между параметрами: в виде систем уравнений, расчетных графиков, номограмм, таблиц, в крайнем случае — качественных характеристик. В результате возникает

более или менее адекватная реальности модель системы. На следующем этапе построенную модель исследуют: например, изучают возможности и ограничения действия системы или прогноз ее развития, при разных значениях параметров; на этом этапе необходимо рассмотреть альтернативные варианты. Наконец принятые решения используют для управления системой — для приведения ее в наилучшее (при заданных ограничениях) соответствие с генеральными целями системы верхнего уровня и для сохранения (поддержания) такого соответствия.

Дальнейшее изложение построено с учетом указанной схемы.

1.3. ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ ТРЕБОВАНИЯ

Аналитическая служба в целом является действующей системой. Это же относится к ее частям, например к службам отрасли, предприятия. В связи с этим наиболее обширен класс задач, связанных с оценением и совершенствованием этой деятельности. Для их решения необходим анализ аналитической службы или ее частей, как систем. Другим классом задач является проектирование частных систем этой службы, например для вновь создаваемых производств. Этот класс задач относится к задачам синтеза систем. Решение задач обоих классов предполагает, прежде всего, составление перечня общих требований, которым должна удовлетворять данная система. Далее необходимо установить, от чего зависит возможность удовлетворить общие требования, в итоге должны быть сформулированы и частные требования. Все подобные требования обычно целесообразно формулировать сначала в общем виде, (например «продолжительность анализа должна соответствовать скорости технологического процесса»), а затем выражать через некоторые количественные показатели — критерии (например «продолжительность анализа — не более 15 мин.»).

Наиболее общими требованиями из числа предъявляемых к аналитической службе в целом и к ее частям являются качество и эффективность деятельности. Эти понятия не тождественны.

Понятие качество в применении к продукции определяется как «совокупность свойств продукции, обуславливающих ее способность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением» [7]. В последнее время получило распространение понятие качество работы. По аналогии, его можно, по-видимому, определить как совокупность характеристик (показателей) деятельности человека, коллектива, агрегата, системы агрегатов, системы «человек — машина», обуславливающих способность этой деятельности удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением. Такое толкование можно распространить и на понятие качества деятельности аналитической службы.

Под эффективностью деятельности понимают чаще всего соотношение между ее полезным эффектом (степенью достижения

поставленной цели) и затратами на его получение. Если затраты заданы, понятия качества и эффективности совпадают. Встречается указание на различие между качеством и полезным эффектом, даже если затраты заданы. Это мотивируют тем, что высококачественное изделие можно эксплуатировать в условиях, отличающихся от тех, на которые оно рассчитано при выпуске [8]. Подобное указание — следствие недоразумения, так как в определении понятия «качество продукции» включено условие: «... в соответствии с ее назначением».

Критерий эффективности аналитической службы может быть представлен, как и во многих других случаях, двойко [8—10]. Во-первых, его можно определить как достижение наибольшего полезного эффекта при заданных ресурсах (принцип максимизации эффекта). Во-вторых, — как обеспечение заданного полезного эффекта при минимальных затратах ресурсов (принцип экономии ресурсов). Поиск оптимального решения возможен на основе обоих подходов и приводит к совпадающим результатам [8]. Кажущаяся простота критерия эффективности, в подобной трактовке, не должна вводить в заблуждение: определение содержания (физического смысла) полезного эффекта и численных значений показателей, его характеризующих, а также затрат ресурсов, не всегда легко выполнимы. Поэтому возможно, и широко практикуется, применение критерия эффективности в форме простого отношения полезного эффекта к затратам на его достижение (или, наоборот, затрат к полезному эффекту). Для применения критерия в такой форме достаточно предположить, что оцениваемый вариант, например использование новой методики, прибора, лишь улучшает рассматриваемую систему [8]; т. е. дело сводится к сравнению предлагаемого и базового вариантов [11].

Что касается частных требований, от удовлетворения которых зависят качество и эффективность, то здесь уместно отметить пока требования первого ранга: полноту данных анализа, оперативность деятельности элементарного звена аналитической службы, достоверность результатов анализа. Экономические показатели деятельности аналитической службы не являются первичными: при прочих равных условиях они зависят от затрат на обеспечение полноты данных анализа, оперативности деятельности, а также достоверности результатов.

Требование полноты данных анализа сводится к тому, что аналитическая служба должна быть в состоянии выполнять анализ всех веществ на все компоненты, во всех интервалах их содержаний, из числа представляющих интерес для потребителей ее данных.

Требование оперативности заключается в том, что данные анализов должны поступать на вход системы, использующей их, в течение такого интервала времени (быстродействие, своевременность, скорость) и в таком количестве в единицу времени (производительность), которые диктуются объективными условиями дей-

ствия этой системы (например скоростью технологического процесса).

Требование достоверности результатов анализа состоит в том, что они, как эмпирически найденные, должны находиться в достаточном соответствии с действительными (реальными) значениями определяемых величин (в рассматриваемом случае — в анализируемых пробах или в точках расположения первичных датчиков, если анализ выполняется без взятия проб).

Существуют и менее общие требования, такие как надежность аппаратуры, уровень квалификации персонала (менее общие, но не менее важные, конечно). Эта группа требований будет рассмотрена ниже, в связи с задачей выбора методик анализа и аппаратуры.

1.4. СТРУКТУРА, ВНЕШНИЕ СВЯЗИ, ГРАНИЦЫ

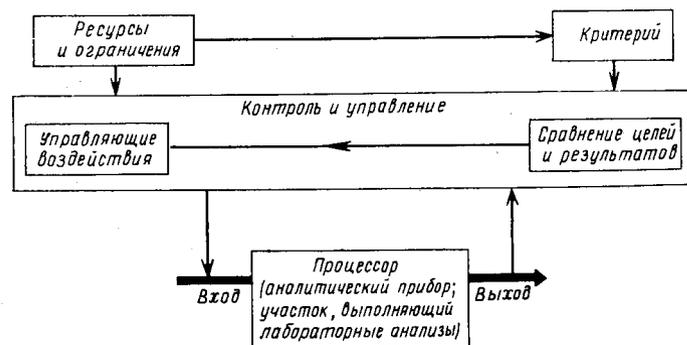
Рассмотрим сначала элементарное звено (модуль) аналитической службы. Здесь можно выделить все типичные структурные элементы системы (рис. 2).

1. **Вход** — все то, что является источником и необходимым условием деятельности данного звена: часть контролируемого вещества, используемая для получения информативного сигнала (например проба), аппаратура, реактивы, источники энергии, персонал, производственные площади, средства передачи данных и т. п., а также управляющие воздействия (нормативно-технические документы, оперативные распоряжения и т. п.).

2. **Выход** — цель или результат действия звена: данные количественного или качественного анализа, с учетом их ценности как источника информации.

3. **Процесс** — преобразование элементов входа в элементы выхода; в рассматриваемом случае — это выполнение анализа; элементом системы, в котором происходит процесс, процессо-

РИС. 2. Структурная схема управления элементарным звеном аналитической службы.



ром является участок выполнения анализа лабораторным методом или прибор (комплекс приборов).

4. **Ресурсы и ограничения**, накладываемые на выход, — факторы, обстоятельства, с которыми надо считаться, формулируя цели и оценивая возможности и результаты действия звена, например имеющуюся аппаратуру, квалификацию персонала (ресурсы), несовершенство аналитических методик, имеющихся в распоряжении лаборатории, необходимость иметь достаточно малую долю неверных результатов (ограничения).

5. **Контроль и управление** — сравнение результатов действия подсистемы с ожидаемыми или заданными по некоторым критериям (например заданной и реально обеспечиваемой продолжительности анализа), и последующее управляющее воздействие на процесс посредством обратной связи.

Уже из рассмотрения элементарного звена можно составить представление об основных структурных компонентах аналитической службы. В их числе: производственные помещения, персонал, аппаратура и другое оборудование; нормативная и другая документация (стандарты, инструкции, планы, лабораторные журналы, отчетные документы и др.); средства и методы первичной обработки данных анализов и передачи их в систему верхнего уровня; критерии для суждения о качестве, эффективности и путях совершенствования деятельности; средства для контроля и поддержания качества и эффективности; средства и приемы оперативного управления деятельностью и др. Каждый из указанных компонентов, в свою очередь, может рассматриваться как система. Так, компонент «персонал» может включать численность и распределение персонала по квалификации, требования охраны труда и безопасности, оплату персонала и такие специфические факторы как привлекательность, престижность данного вида работы, ее творческий или монотонный характер и т. п.

В связи со сложностью структуры и задач аналитической службы в целом и ее частей возникает необходимость рассмотреть ее внешние связи и границы. В функциональном плане следует отметить связи: с системами, которые обслуживает аналитическая служба, например звеньями управления технологическими процессами, — здесь она выступает как обеспечивающая система; с звеньями, управляющими деятельностью этой службы или ее подразделений (например подчиненности химической лаборатории руководству центральной лаборатории предприятия); с обеспечивающими аналитическую службу системами — подразделениями, занимающимися опробованием, передачей данных, ремонтом, поверкой, материально-техническим снабжением, подготовкой кадров и др. В научно-методическом плане — это связи с научными дисциплинами и техническими приложениями их идей, методов, данных: аналитической и физической химией, большинством разделов физики, стандартизацией и метрологией, математикой, теорией управления, теорией надежности, экономикой и др.

Четкое определение границ аналитической службы, как системы, осложнено многообразием ее внешних связей. Более того, понятие границы в рассматриваемом случае должно учитывать различные аспекты ее деятельности. В функциональном аспекте границы службы или ее частей определяются наличием и числом организационно обособленных участков: лабораторий, автоматических станций контроля за состоянием вод или атмосферы, подразделений, ответственных за эксплуатацию аналитических приборов, и др. В аспекте ресурсов и ограничений эти границы определяются доступными для использования методами анализа, средствами контроля правильности его результатов, размером эксплуатируемых производственных площадей, парком оборудования, численностью и квалификацией персонала и рядом других показателей. В научно-методическом аспекте указанные границы определяются размером и содержанием следующих массивов (множеств): аналитических методов и зависимостей, положенных в основу функциональных схем аналитических приборов и методик выполнения лабораторных анализов; методов обработки и оценивания первичных данных анализов; методов контроля качества работы ее звеньев.

1.5. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ РАБОТ ПО УПРАВЛЕНИЮ КАЧЕСТВОМ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

После того как определены генеральная и частные цели аналитической службы (или ее частей), возникает задача, как достичь их наиболее простыми, экономичными и удобными способами, т. е. как достичь оптимального управления качеством ее деятельности. Вряд ли можно утверждать, что имеются универсальные способы решения этой задачи: это связано с многообразием частных целей и условий работы подразделений аналитической службы. Вместе с тем, существуют общие закономерности подобных решений. Это обусловлено, прежде всего, существованием общих обязательных стадий (этапов) управления качеством деятельности рассматриваемой службы.

1. Проектирование деятельности подразделения службы. На этой стадии необходимо решить, какие вещества подлежат анализу, на какие компоненты, каковы интервалы содержаний этих компонентов, каковы должны быть быстрдействие или производительность того или иного звена (прибора, лаборатории т. п.), какие погрешности результатов определений могут быть допущены и т. п. В результате должен быть получен и утвержден набор показателей, характеризующих заданный уровень качества работы подразделения.

2. Подготовка деятельности. Эта стадия аналогична стадии подготовки производства при управлении качеством промышленной продукции (продукцией аналитической службы являются данные о составе вещества). На этой стадии предстоит сначала

решить, какими методами должны выполняться анализы с учетом конкретных требований, сформулированных на стадии проектирования. В общих чертах подобное решение формулируют иногда еще на стадии проектирования. Так, при проектировании нового химического или металлургического предприятия, машиностроительного или автомобильного завода, станции по контролю загрязнений окружающей среды, лаборатории лечебного заведения, агрохимической лаборатории и других объектов предусматривается применение тех или иных методов (например, оптического спектрального анализа с использованием соответствующей аппаратуры). Конкретные же варианты методов — методики, часто выбирают впоследствии, после ввода в эксплуатацию лаборатории или участка, с учетом имеющейся аппаратуры, квалификации персонала и других обстоятельств. При модернизации участка службы выбор метода и методики нередко совмещаются во времени. В любом случае, в итоге должен быть разработан своего рода алгоритм работы участка (звена) аналитической службы.

Далее следует обеспечить этот участок необходимой аппаратурой, персоналом, материалами (например реактивами), средствами измерений, вспомогательными принадлежностями, а также соответствующей нормативно-технической и другой документацией. В результате должно быть достигнуто необходимое материально-техническое, нормативное и метрологическое обеспечение деятельности аналитической службы, а также обеспечение ее персоналом необходимой квалификации.

3. Отладка деятельности подразделения: освоение аппаратуры, методики (методик) персоналом, оценивание соответствия достигнутых показателей предъявленным требованиям, обоснование и принятие решения о готовности подразделения выполнять те или иные виды анализов в соответствии с указанными требованиями.

4. Осуществление оперативной деятельности подразделения: выполнение заданных анализов; контроль качества его деятельности; устранение недостатков.

По мере появления новых требований все или часть указанных стадий могут повторяться.

Обобщая изложенное, можно по аналогии с определением понятия «управление качеством продукции», установленным ГОСТ 15467-79, утверждать, что управление качеством деятельности подразделения аналитической службы есть установление, обеспечение и поддержание необходимого уровня качества деятельности этого подразделения при ее проектировании (разработке) и осуществлении, достигаемое путем целенаправленного воздействия на условия и факторы, определяющие качество деятельности. В числе действий, необходимых для управления качеством продукции, ГОСТ 15467-79 предусматривает и систематический контроль ее качества. По-видимому, в рассматриваемом случае нет необходимости специально выделять это слагаемое, хотя оно и важно. Это обусловлено тем, что целенаправленные воздейст-

вия должны осуществляться не только в период деятельности участка службы, но и на стадии проектирования (разработки), когда контроля качества анализов еще нет, поскольку вся или часть деятельности участка еще не начата (она только проектируется, разрабатывается).

1.6. ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ

Оптимизацию аналитической службы можно определить как нахождение и реализацию оптимальных решений, относящихся к ее деятельности (при системном подходе оптимальными называют решения, которые, исходя из тех или иных критериев, предпочтительнее других [12]). Необходимость оптимизации возникает когда результаты деятельности системы или ее частей не соответствуют предъявленным требованиям, или когда необходимо удовлетворить подобным требованиям с меньшими затратами.

Как отмечалось, возможности улучшения качества и повышения эффективности аналитической службы оценивают чаще всего путем сравнения некоторого исходного (базового) и альтернативных вариантов. Такое сравнение, в общем, должно осуществляться с учетом отмеченных трех наиболее важных критериев: полноты данных анализа, оперативности действия элементарного звена и достоверности результатов анализа.

Применительно к каждому из подобных критериев нахождение оптимального решения целесообразно осуществлять по схеме, оправдавшей себя при решении задачи оптимизации аналитического контроля по критерию достоверности его данных [2]. В общем случае такая схема должна включать:

- 1) объективное обоснование исходных аргументов, определяющих значение показателя (полноты, оперативности, достоверности);
- 2) разработку количественной модели, описывающей зависимости между значениями исходных аргументов и показателя;
- 3) определение реально существующих соотношений между объективно необходимыми и реально обеспечиваемыми значениями показателя, на основе использования указанной модели;
- 4) при необходимости, — выяснение возможностей сблизить требования, предъявляемые потребителями данных анализа к каждому из показателей, и реально достижимые значения этих показателей;
- 5) закрепление значений показателя, принятых в качестве заданных, например, путем их стандартизации;
- 6) теоретическую и практическую разработку и апробацию средств (методик, аппаратуры, веществ), необходимых для обеспечения заданных значений показателя;
- 7) правовое закрепление такого порядка работы звена службы, который обеспечивает возможность достигнуть и поддержать заданные значения показателей, например, в виде утвержденных

проектов оснащения лабораторий, нормативно-технических документов и т. п.;

8) осуществление оперативной деятельности звена службы — выполнение анализов;

9) контроль деятельности звена службы по принятым критериям;

10) повторение изложенной схемы (принцип обратной связи, см. рис. 2), когда необходимо дальнейшее совершенствование.

Если оптимизация по одному из критериев не ухудшает качество деятельности звена аналитической службы по другим, то сложность задачи уменьшается. Так, если некоторая методика, рассчитанная на одновременное определение группы элементов, может быть использована и для определения еще нескольких элементов, то этим удовлетворяется требование полноты данных анализа, причем не ущемляются ни своевременность получения результатов анализа, ни точность результатов определения содержания тех элементов, которые входили в первоначальную группу. Нередко, однако, выполнение одного из требований влечет за собой трудности в выполнении других. Так, повышение точности часто оказывается возможным лишь ценой увеличения продолжительности или трудоемкости анализа, а иногда требует перехода к принципиально иному методу или к введению специальных мероприятий для обеспечения необходимой точности. В подобных случаях оптимизация должна включать нахождение некоторых компромиссных решений.

Анализ аналитической службы как системы

ПОЛНОТА ДАННЫХ АНАЛИЗА. ОПЕРАТИВНОСТЬ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Как отмечалось в гл. 1, требование полноты данных заключается в том, что аналитическая служба должна быть в состоянии выполнять анализы всех веществ на все компоненты во всех интервалах их содержаний, из числа представляющих интерес для потребителя результатов анализов. В этом аспекте можно выделить две группы задач: к первой уместно отнести анализ проб, о каждой из которых желательно знать как можно больше, ко второй — когда достаточен лишь некоторый минимум сведений.

Возможности обеспечить полноту данных рассмотрим сначала для задач первой группы. Применительно к качественному анализу эти возможности зависят от наличия или отсутствия хотя бы некоторой априорной информации (неорганическое, органическое вещество, главные компоненты и т. п.) и соответствующей методики анализа; часто сказывается маскирующее действие компонентов, а также наличие нескольких элементов или индивидуальных соединений, ведущих себя при использовании данного метода однотипно (например ниобий и тантал или разные органические соединения, содержащие одну и ту же функциональную группу). Примером, иллюстрирующим подобные трудности, может служить хорошо известный факт влияния остальной части молекулы на результаты качественного определения функциональных групп в органическом анализе, вследствие чего реакция может дать отрицательный результат, несмотря на присутствие искомой группы. Полнота данных количественного анализа зависит от тех же факторов, которые перечислены выше, но здесь требование полноты обычно смыкается с требованием точности. Часто аналитические задачи решаются путем последовательных приближений, когда по мере появления объективных данных качественных определений состава, развития методов количественного анализа и улучшения организации эксперимента полнота данных количественного анализа последовательно улучшается. Примером такого рода может служить установление композиции и содержания компонентов в первых стандартных образцах гранита и диабазы: сначала был

достаточно полно определен качественный состав, затем — содержание основных компонентов и ряда «обычных» примесей и, наконец, примесей, содержащихся в малых и следовых концентрациях, причем многие значения содержаний несколько раз корректировались по мере их уточнения (аналогично данным об атомной массе элементов).

Что касается задач второй группы, когда требование полноты данных относится лишь к части компонентов анализируемой пробы, то, в общем, аналитическая служба в состоянии, рано или поздно, удовлетворить нужды практики. Естественно, что по мере появления новых запросов перед нею возникают и новые задачи, например в области определения малых концентраций. К сожалению, опережающее развитие возможностей аналитической службы, планируемое с учетом уже сформировавшихся новых потребностей и данных прогноза, наблюдается не всегда. Примером может служить положение с контролем тех загрязнений окружающей среды, которые официально нормированы в виде предельно допустимых концентраций (ПДК). Число таких нормативов исчисляется сотнями и возрастает, однако методов контроля многих ПДК еще нет. Подобная же ситуация характерна для контроля стехиометрии и для ряда других практически важных областей.

Попытка количественно охарактеризовать имеющиеся возможности удовлетворить требование полноты данных анализа вывела бы изложение далеко за рамки темы: пришлось бы табулировать данные о возможностях качественно и количественно определять каждый из многих тысяч компонентов во всех практически важных интервалах содержаний и их сочетаниях, с указанием возможностей того или иного аналитического метода*.

Правовое закрепление возможностей аналитической службы по критерию полноты данных осуществляется обычно при унификации и стандартизации методик анализа, когда указание области, для которой предназначена данная методика (вещества, компоненты, интервалы их содержаний), является обязательным.

Оперативность деятельности аналитической службы целесообразно рассмотреть применительно к управлению технологическими процессами. Основные соображения могут быть использованы и в других случаях, например применительно к контролю загрязнений окружающей среды или к клиничко-химическим анализам (аналогией технологического процесса являются изменения в состоянии среды или пациента).

При управлении технологическим процессом необходимо задать обоснованной частотой опроса — числом получения данных о состоянии контролируемой (регулируемой) системы в единицу

* Однако, сбор, критическая оценка и публикация подобных данных, применительно к тем или иным группам веществ, представляются весьма важными. Это позволило бы избежать повторов, отобрать и унифицировать лучшие варианты, облегчило бы поиск методик, перспективных для решения конкретных аналитических задач.

времени. Так, если показания аналитических приборов должны поступать на ЭВМ, например через каждые 5 мин, то частота опроса — 12 раз в 1 ч. На разных стадиях технологического процесса частота опроса может изменяться: так, в начале процесса он может осуществляться реже, а в конце чаще. Эта частота обычно зависит от стабильности и скорости регулируемого процесса.

Интервал времени между двумя опросами должен назначаться с учетом условий, обеспечивающих оптимальное управление процессом [13—16]. Для процессов, основанных на изменении состава перерабатываемых веществ, важно, чтобы процесс протекал в интервале допустимых значений его параметров, когда существенно не ухудшаются показатели работы агрегата. На рис. 3 в качестве примера приведен пример изменения концентрации C некоторого компонента во времени (абсцисса) при переработке вещества. Кривая 1 — графическое изображение функции, описывающей желательное изменение концентрации. Оценку действительных изменений состава характеризует кривая 2. Пунктиром обозначены пределы допустимых значений. Заметим, что вид и параметры функции, описываемой кривой 2, известны лишь с приближением, полнота которого зависит не только от частоты опроса, но и от точности данных о составе контролируемого вещества (последняя в общем случае, определяется погрешностями опробования и анализа, а также принятой доверительной вероятностью при оценивании их пределов). С учетом технико-экономических соображений расположение кривой 1 относительно допустимых пределов может быть и несимметричным (как показано на рис. 3). Так, иногда более выгодно вести процесс переработки с приближением к верхней границе допустимых значений концентраций.

При каждой реализации типового технологического процесса оценка действительных изменений (кривая 2) известна лишь в пределах от его начала до момента, характеризующего текущей координатой τ_i (например, до момента, когда был произведен очередной опрос автоматического анализатора, или взята очередная проба, или произведен анализ готового продукта, в последнем случае известен ход кривой от начала до конца процесса). Поэтому обоснованно выбранная частота опроса должна обеспечить

возможность объективно судить о содержании не только в каждый момент времени, но и о скорости его изменения, что важно

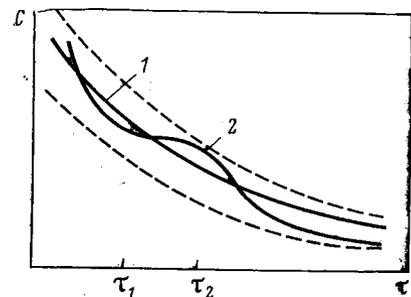


РИС. 3. Пример изменения содержания контролируемого компонента во времени при технологической переработке вещества.
1 — заданный режим; 2 — фактический режим.

для выработки правильных управляющих решений (например для определения количества загружаемого реагента и момента взятия следующей пробы). Обычно весьма полезна априорная информация — опыт предыдущих реализаций типового технологического процесса. Ценность ее возрастает по мере увеличения стабильности (повторяемости значений параметров) реализаций.

Общие соображения, относящиеся к рассматриваемой задаче, заключаются в следующем.

В общем случае (см. рис. 3) интервал времени τ между двумя опросами

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (2.1)$$

где τ_1 — интервал времени от начала операций, необходимых для получения данных о содержании компонентов в контролируемой системе, до окончания управляющего воздействия (например, от взятия пробы до загрузки реагента, количество которого установлено по данным анализа отобранной пробы); τ_2 — интервал времени от конца управляющего воздействия до очередного опроса (например до взятия следующей пробы).

В свою очередь

$$\tau_1 = \tau_{1,1} + \tau_{1,2} \quad (2.2)$$

Здесь

$$\tau_{1,1} = \tau_{1,1,1} + \tau_{1,1,2} + \tau_{1,1,3} + \tau_{1,1,4} + \tau_{1,1,5} + \tau_{1,1,6} \quad (2.3)$$

$$\tau_{1,2} = \tau_{1,2,1} + \tau_{1,2,2} \quad (2.4)$$

где продолжительности: $\tau_{1,1,1}$ — взятия пробы; $\tau_{1,1,2}$ — доставки пробы к месту обработки; $\tau_{1,1,3}$ — обработки пробы; $\tau_{1,1,4}$ — выполнения собственного анализа; $\tau_{1,1,5}$ — вычисления и обработки результатов анализа; $\tau_{1,1,6}$ — сообщения результатов блоку (оператору, ЭВМ), принимающему управляющее решение; $\tau_{1,2,1}$ — выработки управляющего решения с учетом данных анализа; $\tau_{1,2,2}$ — осуществления этого решения.

В частных случаях отдельные слагаемые в приведенных формулах могут быть равны нулю.

Если, как обычно бывает, данные анализа действительно нужны для управления переработкой веществ, то, чтобы она протекала удовлетворительно, необходимо выполнение условия

$$\tau_R \leq \tau_S \quad (2.5)$$

где τ_R — фактический (реальный) интервал между двумя опросами; τ_S — нормативный интервал, назначенный исходя из некоторого критерия оптимального протекания процесса.

Ситуация, когда $\tau_R > \tau_S$, может быть следствием запаздывания информации (велико τ_1), или нарушения технологического регламента в части соблюдения времени очередного опроса (велико τ_2), или, наконец, того и другого (велики и τ_1 , и τ_2), последнее свидетельствует о неудовлетворительной организации работы.

Подразделение аналитической службы должно работать так, чтобы значение $\tau_{1,1}$ обеспечивало выполнение условия (2.5). Если это условие не выполняется, то необходимо рассмотреть возмож-

ность уменьшить $\tau_{1,1}$ не только за счет $\tau_{1,1,4}$, но и других величин, входящих в формулы (2.3) и (2.4).

Иногда важен учет скорости изменения концентрации, например при управлении быстротекущими технологическими процессами. Здесь нельзя пренебрегать изменениями концентрации в интервале времени $\tau_{1,1}$ (например от момента взятия пробы до сообщения результата анализа технологу). Это обусловлено тем, что в подобных ситуациях продолжительность операций, описываемых формулой (2.2), часто такова, что значения параметров процесса за это время могут существенно измениться. Если, например, в некотором процессе пробы следует отбирать через каждые 5—7 мин, а от момента отбора пробы до поступления данных анализа протекает 4—5 мин, то действительное состояние процесса к моменту получения данных может существенно отличаться от того, какое было при взятии пробы. Подобное рассогласование обычно учитывается оператором-технологом (или ЭВМ) путем экстраполяции, для которой нужна оценка скорости процесса на данной его стадии. Эта скорость не всегда достаточно точно известна и может быть непостоянной при очередной реализации процесса. Поэтому вероятность ошибочного суждения о состоянии технологического процесса будет тем меньше, чем быстрее будут получены результаты анализа. В идеале здесь желателен непрерывный аналитический контроль.

Величина $\tau_{1,1}$, допустимая в подобных ситуациях, может быть найдена из следующих соображений [17]. Обозначим через ΔC допустимое отклонение в составе от заданного значения (например, отклонение, при котором состав веществ будет еще оставаться в пределах марки, сорта), вызванное несоответствием расчетной v_1 и действительной v_2 средних скоростей процесса в данном интервале времени;

$$\Delta v = |v_1 - v_2|$$

Тогда время, в течение которого наступает отклонение ΔC , составит $\Delta C / \Delta v_{\max}$. Следовательно, чтобы обоснованно установить верхний предел значения $\tau_{1,1}$, надо исходить из выражения

$$\tau_{1,1} \leq \Delta C / \Delta v_{\max} \quad (2.6)$$

в котором значения ΔC и Δv (максимально возможного различия расчетной и действительной скоростей процесса) должны быть надежно установлены по данным соответствующих технологических исследований.

Возможен другой крайний случай, когда изменения состояния управляемой системы в течение интервала времени $\tau_{1,1}$ несущественны (например, изменения состава некоторых жидких сплавов после их выпуска из плавильного агрегата). Здесь уменьшение $\tau_{1,1}$, в том числе путем сокращения $\tau_{1,1,4}$, в ряде случаев может улучшить технико-экономические показатели производства за счет сокращения простоев, вызванных ожиданием результатов опреде-

ления состава. Целесообразность уменьшения $\tau_{1,1}$ определяется соотношением между экономическим эффектом сокращения продолжительности технологического цикла и затратами на выработку методики, приобретение нового оборудования, изготовление новых приспособлений.

Что касается производительности участка аналитической службы, то ее связь с продолжительностью определений может быть описана следующим образом. Пусть продолжительность определения некоторого компонента составляет $\tau_{1,1,4}$ мин. Тогда при последовательном выполнении всех операций, необходимых для определения этого компонента, производительность участка характеризуется возможностью определять в течение одного часа содержание этого компонента в p_1 пробах:

$$p_1 = 60 / \tau_{1,1,4} \quad (2.7)$$

Если в более совершенном варианте можно выполнить за те же $\tau_{1,1,4}$ мин параллельный анализ n проб на содержание данного компонента, то часовая производительность участка возрастает:

$$p_2 = n60 / \tau_{1,1,4} \quad (2.8)$$

Однако интервал времени между поступлением подготовленной пробы на анализ и выдачей результата при этом не меняется. Более того, возможно его увеличение, если пробы будут комплектоваться в серии для параллельного анализа, за счет ожидания полной комплектации. По условиям управления технологическим процессом могут представлять интерес как своевременность поступления данных анализа, так и производительность участка, или то и другое.

Если параллельные операции осуществляются не на всех, а на части этапов анализа (например только для разложения навесок), то часовая производительность характеризуется величиной

$$p_3 = n60 / k\tau_{1,1,4} \quad (2.9)$$

где $1/k$ — коэффициент, который может быть рассчитан, исходя из нормативов затрат времени на отдельные операции.

Формулы (2.7—2.9) нетрудно распространить на параметр $\tau_{1,1}$.

ГЛАВА 3

ДОСТОВЕРНОСТЬ ДАННЫХ АНАЛИЗА И ЗАКЛЮЧЕНИЙ О СОСТАВЕ ВЕЩЕСТВ И СРЕД (ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, ЗАДАЧИ)

Принимая во внимание разнообразие задач и условий выполнения анализа (см. разд. 1.1), сначала уместно обсудить, чем определяются требования к достоверности его данных в относительно простых ситуациях, когда состав лишь изучают, а затем —

в более сложных, когда оценивают соответствие вещества (среды) некоторым показателям. В последнем случае в круг рассматриваемых задач надо включить и проблему достоверности выводов (заключений) о подобном соответствии. В данной главе задача рассмотрена в общем виде. Более подробно, для оценивания, когда имеются нормы на содержание, она рассмотрена в гл. 4, 5 и 7, а для оценивания в отсутствие нормы — в гл. 6. Рассмотрение выполнено с учетом группировки, приведенной в табл. 1.

3.1. ДОСТОВЕРНОСТЬ ДАННЫХ АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СОСТАВА

Ситуации, когда состав лишь изучают, т. е. не сопоставляют, по крайней мере на первых порах, результаты анализа с некоторыми показателями, нередки. Примерами их могут служить изучение состава горных и донных пород, фоновых содержаний элементов в окружающей среде, природных органических соединений. Очевидным исходным аргументом здесь является необходимость обеспечить достоверность результата испытания (опробования и анализа), достаточную для выявления закономерностей, выдвижения гипотез, построения теорий, а также для возможности перейти в последующем от изучения состава к его оцениванию путем сопоставления с показателями или требованиями.

В том случае, когда изучаемая величина — постоянная, для суждения о содержании определяемого компонента в основной массе вещества достаточно одной представительной лабораторной пробы. В тривиальных вариантах качественного анализа (когда известен валовый состав пробы, в том числе — порядок содержания мешающих компонентов, и содержание определяемого компонента намного больше нижнего предела его обнаружения) вероятность получить правильный результат близка к единице. В специальных случаях (качественный анализ вблизи предела обнаружения, качественное определение некоторых функциональных групп в органическом анализе и др.) эта вероятность меньше. Когда реальные возможности аналитической службы являются определяющим фактором, достоверность данных анализа становится следствием не того, что надо, а того, что возможно. Наихудшей ситуацией является та, при которой о разрыве между необходимой и реально обеспечиваемой достоверностью нет объективного представления.

Для оценивания данных количественного анализа введем следующие обозначения: C — действительное содержание определяемого компонента в достаточно однородной лабораторной пробе (или в месте расположения первичного датчика, если анализ выполняют без взятия проб); \hat{c} — оценка значения C по данным анализа (его официальный результат). Точность результата тем выше, чем меньше разность $|\hat{c} - C|$. Однако, судить о ней по этой разности можно лишь тогда, когда C известно с достаточной точностью (например, когда вместо рядовой пробы анализируют ма-

териал соответствующего стандартного образца). В общем же случае приходится принимать, что действительное содержание может находиться в интервале значений

$$(\hat{c} - \xi_{\text{макс}}) \leq C \leq (\hat{c} + \xi_{\text{макс}}) \quad (3.1)$$

где ξ — общая погрешность результата анализа, включающая все неустранимые частные, независимо от характера их возникновения и действия, а ее предел $\xi_{\text{макс}}$ оценивают с некоторой доверительной вероятностью.

Задаваемые и реальные значения $\xi_{\text{макс}}$, естественно, могут быть различными для разных ситуаций. Обоснование приемлемого значения $\xi_{\text{макс}}$ часто является сложной задачей, поскольку, как и в специальных случаях качественного анализа, надо учитывать и компромиссным путем согласовать желательное и возможное.

В том случае, когда изучаемая величина — переменная, для получения необходимой информации нужны данные анализа некоторого множества проб, а изменения химического состава могут быть рассмотрены либо как детерминированные, либо как случайные, в зависимости от задачи (см. табл. 1).

Пример 1. При налаживании некоторого технологического процесса найдено, что в первых 15 партиях изготовленного продукта вредная примесь содержится, а в последующих ее содержание уменьшилось настолько, что она не обнаруживается. Это — пример детерминированного изменения определяемой величины, установленного методом качественного анализа.

Пример 2. В условиях, описанных в примере 1, оказалось, что содержание вредной примеси закономерно увеличивается по мере увеличения температуры в зоне реакции. Это — пример детерминированного изменения определяемой величины, установленного методом количественного анализа.

Пример 3. В тех же условиях, что и в примере 1, найдено, что распределение вредной примеси (есть, нет) в партиях продукта — случайное (например в 3, 5, 6, 10, 13 и 15 партиях примесь обнаружена, в остальных нет). Это — пример случайного распределения изучаемой величины в партиях вещества по двум состояниям, установленного методом качественного анализа.

Пример 4. В условиях, описанных в примере 1, выявлено, что вредная примесь имеется во всех партиях продукта, но содержание ее колеблется. Можно построить, например, частотную диаграмму распределения партий по содержанию примеси, а затем — найти вид функции, наилучшим образом аппроксимирующей полученное распределение. Это — пример распределения изучаемой случайной величины, описываемого соответствующей функцией.

Когда изучаемая величина может быть рассмотрена как переменная (в связи с чем анализируют некоторое множество проб), характеристикой, определяющей достоверность данных качественных анализов, является доля верных результатов — оценок наличия (или отсутствия) определяемой примеси. Замечания, относящиеся к общим и специальным случаям качественного анализа единичной пробы (см. выше), справедливы и в этом случае.

Что касается данных количественного анализа, то когда изучаемая величина — переменная, они могут быть использованы для того, чтобы установить вид и параметры зависимости, описывающей ее изменение (см. табл. 1 и примеры 2 и 4). Здесь величиной, представляющей интерес, является не точность данных анализа,

сама по себе, а достоверность зависимости между содержанием определяемого компонента и некоторой величиной (в примере 2 — между содержанием примеси и температурой в зоне реакции). Если принять для простоты, что последняя величина, в данном случае температура, определена с малыми, по сравнению с аналитическими, погрешностями, то достоверность зависимости «состав — свойство» или «состав — технологический показатель» определяется, главным образом, точностью данных анализа. Следовательно, здесь исходным аргументом, определяющим требования к этому показателю, является необходимая достоверность установления вида и параметров изучаемой зависимости. Как и в прочих случаях, требования к этой достоверности следует формулировать с учетом последствий ее недостаточности, применительно к особенностям конкретной ситуации, часто как компромисс между желательным и возможным. Подобные требования уместно характеризовать допустимой погрешностью положения зависимости на плоскости или в пространстве координат относительно ее действительных параметров. Наиболее простым случаем является тот, когда зависимость — прямолинейна. Здесь связь между погрешностями положения зависимости и результата анализа каждой из проб, привлекаемых для построения графика, может быть рассчитана на основе использования метода наименьших квадратов. Если зависимость описывается более сложными функциями, иногда удается осуществить преобразование с целью получить прямолинейную связь. Если подобные преобразования невозможны или сложны, необходимы специальные решения.

Ситуации, описанные выше, рассмотрены в предположении, что существенны погрешности лишь по одной из координатных осей (например, если изучается зависимость «состав — свойство», то существенны лишь погрешности результатов анализа). Справедливость подобных допущений должна быть проверена в каждом конкретном случае. Если они не выполняются, решение задачи усложняется [18]; часто она может решаться с использованием представлений и аппарата корреляционного анализа.

Нередко изменение изучаемой величины описывается случайными функциями. Примером может служить изменение содержания некоторого элемента по глубине в месте бурения скважины, когда отсутствует достаточная априорная информация о закономерностях такого изменения. К числу случайных функций относятся и практически важные их классы, описывающий законы распределения случайных величин. Вид случайных функций, выражающих зависимости типа «содержание компонента — значение параметра» (например «содержание — глубина» при обработке геолого-разведочных данных или «содержание — пространство» при обработке данных о загрязнении региона окружающей среды) может быть весьма сложным: они могут быть представлены, например, в виде кривых, соответствующих полиномам высших порядков, или поверхностей второй и третьей степеней. Связь между

достоверностью, с которой необходимо знать положение подобных зависимостей на плоскости или в пространстве координат, и точностью результатов анализа каждой пробы, привлекаемой для установления зависимости, может быть найдена на основе представлений, аналогичных изложенным в работе [18] для линейной зависимости на плоскости. Необходимым предварительным этапом является установление вида зависимости, после чего можно рассчитать искомую связь.

Осложняющим обстоятельством часто является то, что вид зависимости находят после получения данных анализа, так что приходится сначала учитывать влияние их погрешностей на достоверность искомой зависимости, а затем принимать решение о необходимости привлечь дополнительные данные анализа. Накопиваемый в подобных случаях опыт может быть обобщен и использован для назначения требований к точности данных анализа в аналогичных ситуациях.

Что касается функций, описывающих распределение изучаемых содержаний, то здесь требования к точности результатов анализа могут быть сведены к следующим. Во-первых, дисперсия, характеризующая распределение погрешностей этих результатов, должна быть статистически незначимой по сравнению с дисперсией, характеризующей распределение содержаний в изучаемых веществах (выбор уровня, характеризующего незначимость первой дисперсии относительно второй, является самостоятельной задачей; он, в общем, зависит от того, насколько ответственным является назначение искомой зависимости). Во-вторых, и это часто упускают из вида, оценки не должны содержать существенной постоянной погрешности.

3.2. ДОСТОВЕРНОСТЬ ДАННЫХ АНАЛИЗА И ЗАКЛЮЧЕНИЙ О СОСТАВЕ ВЕЩЕСТВ И СРЕД ПРИ ОЦЕНИВАНИИ СОСТАВА

В заключениях о составе веществ обычно пользуются термином качество (уровень качества). В заключениях о технологических и экологических средах (например о содержании примесей в воде, используемой для технологических нужд, или в питьевой воде) хотя и говорят об их состоянии, но при этом подразумевают близость понятий состояние и качество (уровень качества). Так, если утверждают, что состояние водохранилища ухудшилось, то подразумевают ухудшение его качества, например как ресурса воды. Когда речь пойдет о средах, мы будем пользоваться обоими понятиями как синонимами.

3.2.1. Содержание задачи

Все изложенное в разд. 3.1 об оценивании достоверности данных анализа, используемых для изучения состава, может быть распространено и на решение более сложных задач. Такие задачи, как отмечалось, относятся чаще всего к контролю состава. Что,

касается требований к достоверности данных анализа, то для контроля и управления они определяются специфическими обстоятельствами. Рассмотрим эти требования и соответствующие зависимости.

Заключения о качестве веществ и сред (по критерию их состава) основаны на сопоставлении данных испытания (опробования и анализов) с некоторыми показателями. Можно отметить две группы таких показателей. Первая, наиболее распространенная, — показатели в виде норматива, например допускаемых пределов изменения содержания компонента в продукте (в виде так называемых допусков на состав), или в виде колебаний состава среды в реакторе, допускаемых технологическим регламентом. Вторая — показатели в виде экспериментально установленной характеристики некоторого вещества, с которой сравнивают соответствующие характеристики того вещества, которое оценивают (контролируют). Пример таких показателей — содержания компонентов, присутствующие веществам наилучшего качества: с ними сравнивают содержания, например, в продуктах, аттестуемых на Знак качества или предназначенных на экспорт. Другой важный пример — фоновые содержания элементов или их соединений в природной среде, со значениями которых сопоставляют величины, характеризующие степень ее загрязнения. Конечно, норматив также является обычно результатом эксперимента, и можно обсуждать, насколько он обоснован. Но после того, как его утвердили, он при выработке очередного заключения не определяется экспериментально заново и не обосновывается каждый раз. Что касается сопоставления с показателями, характерными для других веществ, то в этом случае должна быть принята во внимание достоверность данных о составе не только того вещества, которое оценивают, но и того, с которым сравнивают.

В этом разделе рассмотрены задачи, которые приходится решать в условиях, характерных тем, что норматив задан (наиболее частых). Здесь возможна постановка двух общих задач. Первая из них может быть сформулирована так. Дано некоторое множество веществ (например, партий химического продукта, которые будут изготовлены в течение срока действия стандарта на методику анализа, или были изготовлены на предприятии в течение квартала). Необходимо согласовать расчетные значения величин, характеризующих точность анализа, норму на содержание, стабильность значений содержаний в множестве партий и долю неверно аттестуемых партий, — это вариант, относящийся к проектированию системы «норма — технология — контроль»; либо выяснить, как согласованы фактические значения указанных величин, а при недостаточной согласованности — определить, значения каких величин можно изменить и насколько, чтобы улучшить согласованность, — это вариант, относящийся к анализу указанной системы. (Вместо множества партий продукции можно рассматривать множество реализаций технологического или иного процес-

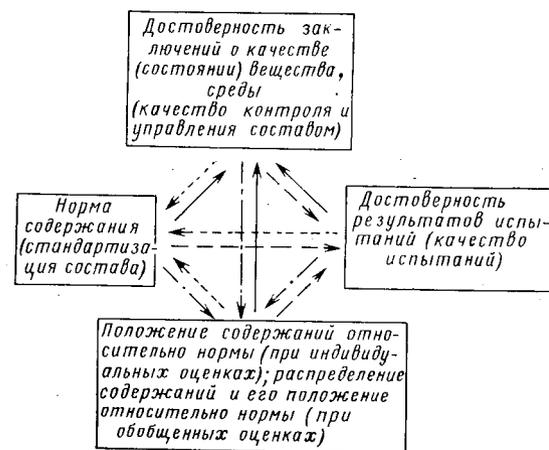
са, — когда осуществляется контроль промежуточных, а не конечных продуктов). Эту задачу будем называть задачей об обобщенных оценках.

Вторая задача может быть сформулирована следующим образом. Дана отдельная партия (реализация процесса), индивидуально контролируемая. Необходимо согласовать расчетные значения величин, характеризующих точность анализа, норму на содержание и допустимую вероятность неверной оценки качества этой партии по содержанию контролируемого компонента, учитывая при этом, что определяемое содержание может находиться не только относительно далеко от границы поля допуска, но и в непосредственной близости к ней (проектирование); либо выяснить, как согласованы фактические значения указанных величин, а при недостаточной согласованности — определить, значения каких величин можно изменить и насколько, чтобы улучшить согласованность (анализ системы). Эту задачу будем называть задачей об индивидуальных оценках. Заметим, что постановка двух указанных задач не является специфической для аналитической службы: так, изготовителя измерительных приборов, например часов, интересуют обобщенные оценки, а потребителя — качество именно того экземпляра, который он приобрел. Обе задачи не исключают, а дополняют друг друга. В практике контроля химического состава более распространена вторая из них.

3.2.2. Задача об обобщенных оценках

Если задаться предполагаемыми значениями всех величин, которые должны быть согласованы (или, если оценивается согласованность — фактическими значениями), кроме одной, то эта, последняя, может быть рассчитана как функция остальных (рис. 4).

РИС. 4. Общая схема связей между величинами, определяющими уровень качества веществ и состояние сред.



Это важное обстоятельство отражено на рис. 4 стрелками. Все параметры, указанные на рис. 4, могут варьировать, а их значения, в свою очередь связаны с другими «подпараметрами». Поэтому в общем случае имеются сложные зависимости, которые можно охарактеризовать, конкретизировав схему, приведенную на рис. 4. С этой целью сначала выделим следующие основные зависимости [2, 19] — см. рис. 5:

$$P = f_1(\alpha, \beta) = F_1(K, T, N) \quad (3.2)$$

$$K = f_2(u_k, \epsilon'_k, \epsilon''_k) = F_2(T, N, P) \quad (3.3)$$

$$T = f_3(u_p, \epsilon'_p, \epsilon''_p) = F_3(N, P, K) \quad (3.4)$$

$$N = f_4(2\delta) = F_4(P, K, T) \quad (3.5)$$

где P — вероятность правильно оценивать качество материала, определяемая вероятностями ошибок первого и второго рода α и β , соответственно; K — обобщенная характеристика точности результатов испытаний качества, определяемая доверительной вероятностью при оценке погрешностей (характеризуется коэффициентом u_k) случайных ϵ'_k и систематических ϵ''_k ; T — обобщенная характеристика состояния партий контролируемого вещества (разброса показателей качества и их положения относительно границ поля допуска), определяемая доверительной вероятностью при оценке возможного рассеяния значений содержания (характеризуется коэффициентом u_p) за счет случайных отклонений (характеризуются величиной ϵ'_p) и смещения центра рассеяния относительно границ поля допуска (характеризуется величиной ϵ''_p); N — обобщенная характеристика строгости нормирования показателей качества вещества, определяемая полем допуска 2δ .

В свою очередь, K зависит от предельных погрешностей: опробования $\xi_{s, \max} = \varphi(u_s, \epsilon'_s, \epsilon''_s)$ и анализа $\xi_{a, \max} = \varphi(u_a, \epsilon'_a, \epsilon''_a)$. Обозначения $u_s, \epsilon'_s, \epsilon''_s$ — аналогичны $u_k, \epsilon'_k, \epsilon''_k$. Что касается величины 2δ , то она зависит от ряда обстоятельств, рассмотренных в разд. 3.3.

Необходимым условием оптимизации управления качеством веществ является достижение некоторого оптимального соотношения между значениями величин P, K, T, N , т. е. и всех величин, определяющих P, K, T, N . Теория зависимостей между величинами P, K, T, N и их составляющими, а также расчетный аппарат рассмотрены для ряда основных случаев в работе [2]. Они позволяют, последовательно задаваясь значениями величин любых трех групп [см. формулы (3.2) ÷ (3.4)], найти все или часть величин оставшейся четвертой группы (рис. 5).

Изложенные представления дают возможность получить объективные обобщенные оценки достоверности заключений о качестве (состоянии) веществ, сред и планировать ее, так как $P = F_1(K, T, N)$. Оказывается возможным обоснованно согласовать нормы на состав с возможными

аналитической службы и технологии, так как $N = F_4(P, K, T)$. Можно обоснованно назначить требования к достоверности ре-

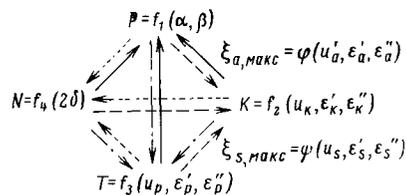


РИС. 5. Конкретизированная схема связей, приведенных на рис. 4.

зультатов испытаний, так как $K = F_2(T, N, P)$. Если наконец, лимитирующими являются нормы на состав (N), достоверность заключений о качестве (состоянии) веществ, сред (P) и система испытаний (K), — то можно рассчитать требования к улучшению технологии (к изменению T), так как $T = F_3(N, P, K)$. Подобный подход возможен и к решению задач, относящихся к оцениванию, контролю и регулированию технологических процессов и состояния окружающей среды.

Общепринятая схема решения подобных задач (например, при контроле размеров в машиностроении) основана на следующих представлениях. Если погрешности результатов измерений пренебрежимо малы, контроль сводится к разделению исходного распределения X величин, характеризующих значения контролируемого параметра x , на три зоны (рис. 6): Z_1, Z_2 и Z_3 . В зоны Z_1 и Z_3 попадают значения, не удовлетворяющие норме (соответственно, меньше и больше допустимых значений), а в зону Z_2 — значения, соответствующие норме. Разделяющим признаком служат границы поля допуска $2\delta = \delta_2 - \delta_1$, где δ_2 и δ_1 — верхняя и нижняя границы, соответственно. Число изделий, для которых значения x будут признаны не соответствующими допуску, определяется объемом части, попадающей в зону Z_1 , для которой $x < \delta_1$, и части, попадающей в зону Z_3 , для которой $x > \delta_2$ (здесь x — текущий параметр). Изделия, для которых значения контролируемого параметра находятся в пределах поля допуска, условно будем называть годной продукцией, а вне поля — негодной, браком. Условность определяется тем, что разделять можно продукцию, подлежащую переводу не только в брак, но и, например, в низший сорт.

Значительно сложнее оценить распределение контролируемого параметра в случаях, когда погрешностями результатов испытаний пренебречь нельзя: наличие их приводит к тому, что часть годной продукции оказывается ошибочно забракованной, а часть негодной — пропущенной как годная. В обеих группах — бракуемой и признанной годной — содержится доля изделий, отнесенных к данной группе ошибочно, вследствие погрешностей контроля. Вероятность P_1 ошибочно забраковать годные изделия принято рассматривать как характеристику риска поставщика (изготовителя), а вероятность P_2 ошибочно оценить негодные изделия как годные — как характеристику риска потребителя (определение этих терминов — см. в ГОСТ 15 895-70, а также, например, [20]). Определение вероятностей P_1 и P_2 аналитическим путем сопря-

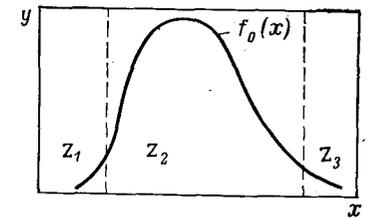


РИС. 6. Графическая иллюстрация принципа оценивания качества изделий (материалов) при пренебрежимо малых погрешностях измерений величин, характеризующих уровень качества.

жено со значительными трудностями. Поэтому, за немногими исключениями, приходится прибегать к приближенному методу численного интегрирования или к методу оперативных характеристик, используемому в теории проверки статистических гипотез (что достаточно для задач подобного рода). Описанная схема может служить основой и для решения некоторых вариантов рассматриваемой задачи [2].

Практическое использование изложенного подхода требует выполнения ряда условий.

1. Наличие заданного (или проектируемого) поля допуска. Это условие при контроле технологических (и ряда иных) процессов выполняется: в определенный момент времени, если процесс циклический, или в определенной зоне технологического агрегата, если процесс непрерывный, содержание компонента должно выдерживаться в некоторых пределах. Однако иногда пределы содержания (или один из них) — не единственно важное обстоятельство. Так, при поставках нефтепродуктов, руд, ферросплавов, кроме соответствия продукту марочному составу, учитывают содержание ценных компонентов, определяющих качество вещества — верхний предел содержаний таких компонентов не ограничивается. Вместе с тем они должны оцениваться весьма точно, так как ими часто определяется цена продукта. Или например, хотя стандартом допускается поставка спокойной углеродистой стали с содержанием серы до 0,040%, металлурги стремятся снизить содержание этой вредной примеси по сравнению с нормой, и степень этого снижения рассматривается как важный технико-экономический показатель работы предприятия [21].

2. Наличие данных, количественно характеризующих риски поставщика и потребителя. Эти данные нужны, как аргументы, если надо рассчитать (согласовать) точность результатов испытаний или допуск, или распределение контролируемых величин. Чаще всего такие данные назначают на основе экспертных оценок, хотя желательно более аргументированное обоснование.

3. Достаточная малость погрешностей результатов испытаний по сравнению с интервалом между реальными содержаниями и границей поля допуска. Это условие весьма часто не выполняется, особенно, если учитывать все частные погрешности, например, вскрываемые при межлабораторных сопоставлениях (см. гл. 9).

4. Возможность использовать ранее накопленную (априорную) информацию — данные о распределении контролируемых величин (например содержаний) относительно поля допуска. Степень обобщения такой информации может быть разной, в зависимости от сходства частных распределений. Так, можно было бы выполнять расчеты применительно к отрасли (группе предприятий) в целом, если бы вид и параметры распределений, характерных для каждого предприятия, оказались достаточно близкими друг к другу. К сожалению, такая благоприятная ситуация обычно не имеет места. Поэтому соответствующие расчеты должны быть

выполнены сначала применительно к каждому предприятию, а часто — цеху, технологическому участку и даже агрегату в отдельности. Однако, если бы указанные расчеты и были выполнены, нужна еще уверенность в том, что вид и параметры каждого частного распределения останутся стабильными в течение срока действия норм точности анализа, разработанных на основе подобных исходных аргументов (или что изменения оперативно учитываются и нормы соответственно корректируются). Такой уверенности обычно нет: стабильность технологических процессов, основанных на изменении состава веществ (в химической промышленности, металлургии и др.) относительно невысока. Это связано с недостаточным постоянством состава и свойств сырья, температурного режима и других факторов. Поэтому не всегда можно полагать, что параметры закона распределения содержания в множестве разных партий, необходимые для расчета точности анализов и достоверности заключений, достаточно устойчивы во времени. Осложняющим является и то, что достаточно достоверная оценка значений подобных параметров и их изменений часто затруднена из-за небольшого объема серии (например, партий продукта высокой чистоты, изготовленных на данном агрегате).

Несмотря на отмеченные ограничения, использование рассмотренного подхода возможно в ряде важных случаев: при проектировании систем контроля сырья, технологических (и иных) процессов и продукции, а также при изучении (анализе) состояния работы отрасли, предприятия, цеха, участка, агрегата (о возможности обобщения — см. выше) в течение некоторого периода — с целью установить, имеют ли место и каковы потери вследствие ошибочного отнесения продукции к тому или иному сорту, марке. Примером подобного анализа может служить оценка достоверности заключений о качестве черновой меди (по содержанию ведущего элемента) на одном из крупных предприятий цветной металлургии [22]. Было установлено, что достоверность характеризуется вероятностью получить правильное заключение, не превышающей 0,92 (что недостаточно), и даны рекомендации с целью улучшить контроль качества продукта. Схемы расчетов и приемы изложены в гл. 5.

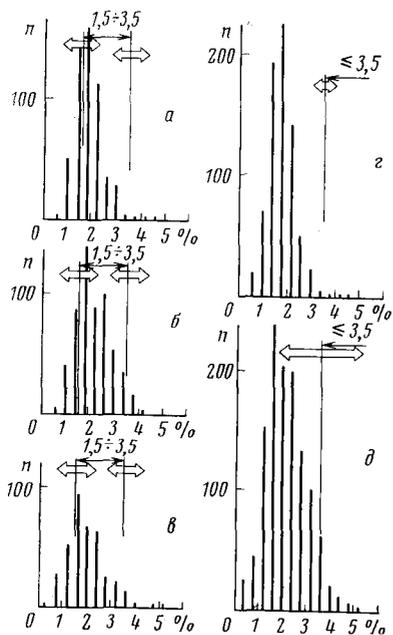
3.2.3. Задача об индивидуальных оценках

Содержание контролируемого компонента в данной партии вещества (например, химического продукта, металла одной плавки) может, вообще говоря, рассматриваться как характеристика только данной партии или — некоторой группы партий (например, изготовленных в достаточно однотипных условиях). В последнем случае возможен не сплошной, а выборочный контроль. Однако полагать, что подобная партия достаточно хорошо характеризует всю группу партий, обычно нет оснований (о причинах этого — см. ниже). Поэтому говоря об индивидуальных оценках, мы будем иметь в виду, главным образом, сплошной контроль содержаний

в каждой из партий веществ (сырья, материалов) или сплошной контроль каждой реализации технологического (или иного) процесса, основанного на изменении состава веществ (сред).

Конкретизируем обстоятельства, при наличии хотя бы одного из которых приходится контролировать содержание в каждой партии (реализации процесса).

1. Ответственное назначение продукта.
2. Высокая стоимость партии.
3. Недостаточная стабильность контролируемого технологического процесса, в результате чего партии продукта существенно различаются содержанием контролируемого компонента; или недостаточная стабильность работы очистных сооружений, в результате чего возможны спорадические увеличения загрязненности региона окружающей среды.
4. Технологический (или иной) процесс достаточно стабилен, но отсутствует резерв качества по содержанию: хотя и стабильный, но недостаточно малый разброс значений контролируемых содержаний; хотя и стабильный, притом малый, разброс указанных значений, но они группируются у границы поля допуска. Так, при построении диаграмм распределения партий цемента (за три месяца) по показателю «содержание триоксида серы» оказалось, что реализуются различные виды группировок, хотя в изучаемое множество включали только партии, изготовленные по номинально однотипной технологии и анализы выполняли стандартизированным методом. Эти диаграммы представлены на рис. 7; по горизонтальной оси отложены значения содержания (в %), по вертикальной — число n партий, для которых эти значения попадают в тот или иной интервал; тонкими линиями указаны пределы, допускаемые стандартами, нормирующими состав цемента, светлые стрелки — доверительные пределы погрешностей, характеризующих реальную точность результатов анализа [23]. Были выявлены группировки, непосредственно доходящие до границы поля допуска (рис. 7, диа-



граммы a, b, v), с резкой асимметрией (рис. 7, диаграммы a, b, v, d). Лишь в одном случае распределение оказалось относительно близким к нормальному (рис. 7, диаграмма g). Аналогичные выводы были сделаны и по данным изучения распределений плавок трансформаторной стали по содержанию ряда элементов [2, 24]. Нетривиальные распределения значений контролируемых параметров наблюдаются не только применительно к содержанию компонентов в веществах. Нередко это характерно и для свойств веществ. Особенности подобных распределений могут быть обусловлены рядом причин. В их числе — экономические соображения, например невыгодность удалить нежелательные примеси до уровня, намного меньшего по сравнению с нормативом (что привело бы к необходимости иметь более чистое сырье или дополнительно затрачивать реагенты, энергию на очистку и снижать производственные трудности, например удаления малых вредных примесей. Из-за неуверенности в точности данных анализа стремятся, если это возможно, ввести резерв качества продукции — изготавливать ее с учетом «внутреннего» (производственного) допуска, более жесткого чем норматив стандарта, по которому принимается готовая продукция. Иногда вблизи браковочной границы может быть отдано предпочтение округлению результата, благоприятному для изготовителя.

РИС. 7. Распределение результатов контроля триоксида серы:

a — в портландцементе для производства асбестоцементных изделий марки «400» на заводе А; b — в портландцементе марки «400» на заводе А; v — в портландцементе марки «400» на заводе Б; g — в пуццолановом портландцементе марки «300» на заводе А; d — в шлакопортландцементе марки «400» на заводе Б.

5. Наличие ситуаций, когда недостаточно установить, что вещество принадлежит к той или иной марке: надо, кроме того, достаточно точно определить, каково при этом содержание компонента (примеры — см. разд. 3.2.2).

6. Относительная редкость изготовления данного продукта (при контроле у изготовителя) или его применения (при контроле у потребителя).

Ситуации, когда контролируется каждая партия (реализация процесса), наиболее распространены. Это объясняется тем, что весьма часто имеет место хотя бы одно из указанных обстоятельств. А если сочетаются несколько из них (что также нередко), то возрастающая вследствие этого вероятность получить ошибочные заключения только усугубляет остроту положения. Не случайно почти все стандарты и технические условия на сырье и продукцию, а также технологические инструкции (регламенты) по управлению производственными процессами, контролируемые по составу перерабатываемых веществ, нормируют только поле допуска на содержание компонента, но не вид функции, описывающей закон распределения содержаний. Это обусловлено тем, что рассеяние значений контролируемого параметра и их смещение относительно поля допуска различны для каждого предприятия, а иногда — и агрегата. Причины этого — разные качество сырья и условия его переработки (конструкция агрегата, квалификация и технологическая дисциплина персонала, уровень автоматизации контроля и управления процессом и т. п.). И именно

вследствие того, что подобные параметры обычно не могут быть жестко стабилизированы, умение обеспечить технически приемлемое и вместе с тем наиболее экономичное распределение показателей качества (в данном случае — состава) относительно поля допуска является одной из важнейших целей управления предприятием (агрегатом).

Варианты тактики для обеспечения достоверности заключений о веществах (средах, процессах) при индивидуальном контроле рассмотрены в гл. 4, детали расчетов — в гл. 7.

3.3. ПРОГНОЗИРУЕМАЯ, НЕОБХОДИМАЯ, СТАНДАРТИЗОВАННАЯ И РЕАЛЬНО ОБЕСПЕЧИВАЕМАЯ ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА. КРИТЕРИИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ НОРМИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ

При контроле состава норма содержания и методика анализа регламентируется официально, например путем утверждения стандартов на вещества и на методы их анализа или аналогичных им по назначению нормативно-технических документов (далее для краткости — стандартов). Однако утверждение стандартов на состав и методику анализа является лишь одной из стадий введения вещества (среды) в сферу материального производства и потребления. Важно проследить, на каких стадиях этого процесса возникают и изменяются требования к точности результатов анализа, а также обсудить критерии для оптимизации нормирования и контроля состава (в плане их согласования по метрологическим параметрам). Прежде чем приступить к такому обсуждению, следует попытаться предотвратить недоразумения, могущие возникнуть вследствие неоднозначности терминов и определений.

Если вероятность P , характеризующая предел ξ_{\max} погрешности ξ результата количественного анализа, задана (например $P=0,95$), то можно обсуждать лишь значения ξ , участвующие в формировании ξ_{\max} , а следовательно — и доверительного интервала, накрывающего с вероятностью P значение действительного содержания C^* . Здесь возникает определенная терминологическая сложность (см. например [25]).

Существует потребность в словах, определяющих качество эксперимента (в нашем случае — количественного анализа) по полноте ограничения случайных погрешностей и устранения систематических. Кроме того, существует необходимость в обобщающем термине для общей характеристики качества эксперимента, т. е. соответствия числовых значений получаемых результатов объективно существующим значениям измеряемых величин. Применяют термины, предназначенные для характеристики качества измерений, выполненных в одинаковых и разных условиях, в раз-

* Для упрощения, здесь и далее, когда сущность ясна из контекста, обозначения упрощены: так, вместо $\xi_{a, \max}$ используется ξ_{\max} .

ное время и т. п. Неоднозначность понятий и соответствующих им терминов (в том числе официально предлагаемых) крайне затрудняет применение последних, особенно с учетом того, что погрешности могут переходить из класса в класс [26—28]. Так, погрешность, постоянная для одних условий (например для серии параллельных определений), становится переменной для множества средних результатов, полученных в разных лабораториях. Поэтому, говоря о количественном анализе, как измерительном процессе, мы будем применять лишь два термина, относительно содержания которых почти нет разногласий.

Термин *точность* будем применять как обобщающий термин, отражающий полноту исключения или учета систематических погрешностей и уменьшения случайных: чем меньше общая погрешность, тем *точность* выше. Против такой трактовки встречались возражения, суть которых состояла в том, что общую погрешность, якобы невозможно выразить какой-либо формулой. Это — недоразумение, так как выразить общую погрешность можно, изменятся лишь для каждой ситуации вид выражения (см. разд. 8.1). Применение этого термина имеет крепкие семантические корни («Ваши результаты достаточно точны?» — спрашивает технолог у аналитика, получив озадачивший его результат анализа; ср. также такие выражения, как «точность механизмов» и т. п.). К сожалению, иностранные эквиваленты этого термина неоднозначны или отсутствуют. Перевод термина *ассигасу*, установленный ГОСТ 16263-70, является спорным, так как термин *ассигасу* часто относят к характеристике различия между экспериментальным найденным и действительным значением, т. е. к тому, что в русской терминологии обозначают как *правильность*. Иногда считают, что понятию и термину *точность* эквивалентны понятие и термин *precision*, но известны и толкования этого термина как относящегося в основном к возможности получать одинаковые значения при повторных измерениях. Эквиваленты на немецком и французском языках, согласно ГОСТ 16263-70, — *Genauigkeit* и *precision*.

Термин *правильность* будем применять как термин, характеризующий полноту устранения систематических погрешностей (как постоянных, так и всех прочих, в том числе оцениваемых на основе вероятностного подхода): чем они меньше, тем более *правильны* результаты. Наиболее часто применяемый эквивалент этого термина в английском языке — *assigasy* (приводимый в ГОСТ 16263-70 термин *correctness* встречается гораздо реже), в немецком — *Richtigkeit*, в французском — *justesse*.

Что касается других терминов для характеристики погрешностей, то здесь неоднозначность ощутима особенно сильно. Практически, наиболее часто встречается необходимость иметь отдельные термины чтобы характеризовать различия результатов, получаемых в номинально одинаковых и разных условиях. Для

одинаковых условий ГОСТ 16263-70 установлен термин сходимость (а аналитики привыкли к термину воспроизводимость), для разных — воспроизводимость. Эквиваленты на английском языке — *repeatability*, что скорее соответствует русскому термину повторяемость, и *reproducibility*, что соответствует русскому воспроизводимость, установленному и ГОСТ 16263-70. Характерно для рассматриваемой ситуации, что этот стандарт для термина сходимость установил в качестве эквивалентного на английском языке *precision*, а для точности, как отмечалось — *accuracy*.

Учитывая неоднозначность терминов и понятий, мы будем, как отмечено выше, использовать лишь два первых. В прочих случаях, лучше, если то, о чем пойдет речь, будет ясным из контекста.

Возвращаясь к процессу введения вещества в сферу материального производства и потребления, отметим, что его целесообразно рассмотреть сначала применительно к веществам, используемым в промышленности (рис. 8). Он начинается с накопления данных о составе, строении и свойствах веществ (сред) и о взаимных связях этих характеристик, например, о зависимостях «состав — свойство». Это по сути, составляет содержание большинства естественных и технических наук и имеет следствием накопление колоссального множества данных. Обычно та или иная группа таких данных сначала публикуется, затем критически обобщается (в том числе путем сопоставления различных источников) в виде справочных данных. В результате образуется массив исходных данных о характеристиках веществ (сред), т. е. данных, еще не нашедших в этот период практического применения (на рис. 8 — блок «исследование веществ»). Примером подобных данных могут служить сведения о свойствах веществ — полупроводников, накопление которых началось с 30-х годов текущего столетия. Свойства, специфические для таких веществ, как известно, проявляются только после доста-

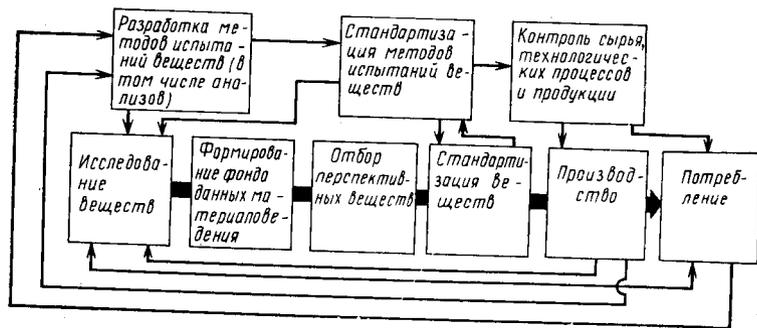
точно высокой очистки веществ и введения в них точно дозированных малых количеств определенных примесей. Поэтому исходным массивом данным в рассматриваемом случае были зависимости между значениями параметров, характеризующих свойства веществ, как полупроводников, и содержанием каждой из вредных и полезных примесей (и их сочетаний).

По мере того как выясняется, что те или иные вещества в связи с наличием у них определенных свойств представляют непосредственный практический интерес, из массива исходных данных осуществляют выбор тех или иных веществ и их более детальное изучение (на рис. 8 — блок «формирование фонда данных материаловедения»). При дальнейших исследованиях оказывается возможным наметить композицию (химический состав) веществ, предназначенных для использования в качестве сырья или промышленного продукта (на рис. 8 — блок «отбор перспективных веществ»). Чтобы это сделать, необходимо использовать или уточнить зависимости типа «состав — свойство», «состав — технико-экономический показатель», «состав — вероятность безотказной работы изделий» и т. п. Такие данные, как и исходные, обобщаются и становятся другой большей частью справочных данных, иногда стандартизованных.

Этапы первичных (с целью получения исходных данных) и уточняющих исследований веществ, отобранных по тому или иному критерию, могут быть объединены и названы стадией изучения веществ (сред), — см. разд. 1.1 и 3.1. На этой стадии, конечно, необходима некоторая приемлемая точность результатов анализов (подробнее это рассмотрено в работах [29, 30]). Однако в данном случае обсуждается не она, а та, которую предстояло бы обеспечивать аналитику (аналитическому прибору), если бы пределы содержания компонентов в веществе, при его промышленном выпуске, были указаны так, как это следует из данных, полученных на стадии изучения. Например может быть установлено, что содержание некоторого элемента в продукте хорошо бы выдерживать в пределах, не превышающих 0,015%. Из этого вытекают вполне определенные следствия для звеньев аналитической службы, которым предстояло бы анализировать продукт с таким пределом содержания. Точность результатов анализа, которую пришлось бы обеспечивать с учетом пределов содержания компонента и точности указания их границ, рекомендованных на стадии изучения вещества, было предложено называть научно обоснованной точностью [2]. Такой термин представляется не совсем адекватным понятию данного вида точности. Поэтому в дальнейшем этот вид точности будем называть прогнозируемой точностью.

Следующим этапом введения вещества в сферу материального производства и потребления является стандартизация его состава и свойств, реже строения (на рис. 8 — блок «стандартизация веществ»). Рекомендации о пределах содержания, разрабо-

РИС. 8. Схема введения вещества (материала) в сферу материального производства и потребления.



таные на стадии изучения вещества, чаще всего не могут быть перенесены в проект стандарта непосредственно. Необходимо принять во внимание, по крайней мере, еще три обстоятельства:

1) целесообразность того или иного допуска на содержание компонента с учетом интересов потребителя, экономических показателей и других соображений;

2) возможности изготовителя выдерживать постоянство содержания компонента в пределах, предлагаемых в конце стадии изучения вещества;

3) точность результатов анализа, которая реально может быть обеспечена в условиях массового контроля данного вещества или среды. (Мы далеки от мысли, что это, особенно учет возможностей аналитической службы, делается всегда, здесь излагается целесообразная схема действий).

В результате, сначала в проект стандарта, а затем и в сам стандарт на вещество (материал, продукт) должны быть внесены скорректированные значения пределов содержания. Так, в приведенном выше примере может оказаться, что технологи не в состоянии вырабатывать в массовом количестве продукт, содержащий некоторый элемент в пределах не более 0,015%: в подобных условиях возможно лишь изготовление продукта с пределом не более 0,025%; именно последнее значение может оказаться необходимым ввести в стандарт. Рассмотрение подобных стандартизованных нормативов, устанавливающих допустимый интервал изменения содержаний, позволяет оценить точность, которую должна обеспечивать аналитическая служба, чтобы можно было достоверно судить, соответствует ли та или иная партия продукта требованиям стандарта (или соглашения между поставщиком и потребителем и других документов). Этот вид точности анализа было предложено называть требуемой точностью [2], что также не совсем адекватно понятию данного вида точности. Поэтому его лучше называть необходимой точностью результатов анализа.

В той или иной мере координированно со стандартизацией веществ осуществляется унификация и стандартизация методов их испытаний в том числе — аналитических (на рис. 8 — блок «стандартизация методов испытаний»). В нормативно-технических документах, относящихся к деятельности аналитической службы, в большинстве случаев содержатся (а должны содержаться всегда) нормативы, регламентирующие с той или иной полнотой точность результатов анализа. Соответствующий вид точности было предложено называть гарантируемой (стандартом) точностью [2]. Как и два предыдущих, этот термин целесообразно сделать более адекватным понятию данного вида точности и говорить о стандартизованной (нормативной) точности измерений.

Наконец, очевидно, что существует и еще один вид точности — реально обеспечиваемая в тех или иных конкретных условиях

точность данных анализа (аналог технологической точности в машиностроении).

Если рассматривать весь цикл от начала изучения вещества до его производства и потребления, то оптимальным состоянием можно считать такое, при котором достаточно близки все виды точности: прогнозируемая (на стадии изучения вещества), необходимая (по данным обсуждения требований к веществам), стандартизованная (зафиксированная в описаниях методик анализа) и реально обеспечиваемая точность результатов анализа. Такой критерий оптимизации не следует противопоставлять другим, например критерию экономической эффективности затрат на совершенствование контроля. (Последнюю рекомендуют оценивать по соотношению затрат на деятельность звена аналитической службы, или на совершенствование этой деятельности, и потерь, которые предотвращаются обеспечением определенной точности анализов [31]). Так, если на стадии изучения вещества установлено, что малые содержания некоторой вредной примеси надо определять весьма точно, иначе неизбежны существенные экономические потери, то тем самым выработано решение на базе критерия экономической эффективности. Но это совсем не исключает того, что в соответствующем стандарте на метод анализа такие требования к точности надо зафиксировать, а при выполнении серийных анализов — реально обеспечить точность, не худшую, чем стандартизованная. Более того, это является логически необходимыми дальнейшими шагами.

Основные выводы, изложенные здесь применительно к условиям промышленного использования веществ, справедливы и для других областей, например охраны среды, сельского хозяйства (агротехническая служба, химико-технологический контроль его продукции), здравоохранения (клинико-химические анализы). В подобных случаях аналогом содержания компонента в техническом сырье или продукте является содержание в отходах, в регионе окружающей среды, в сельскохозяйственном продукте, организме. Аналогом нормы на содержание в сырье или продукте — норма, приведенная в официальном документе (например предельно допустимая концентрация загрязнения среды) или общепризнанная (например содержание микроэлементов в крови в норме и патологии).

Для системы с ненормируемыми содержаниями компонентов в веществах (например при геохимических исследованиях) также можно отметить различные виды точности результатов анализа. Необходимо определенная их точность, чтобы обосновать ту или иную геохимическую гипотезу или закономерность, — это аналогия понятию необходимой точности при стандартизации состава веществ. Для массовых видов геохимических анализов существуют официальные нормы точности их результатов, хотя и не на уровне стандартов, — аналогия понятию стандартизованной точности. Наконец, имеется некоторый уровень реальной точности.

При выполнении геолого-разведочных работ наблюдается ситуация, промежуточная между той, которая характерна для систем, относящихся к промышленным материалам, и систем, имеющих лишь познавательные цели. Нередко имеется четкая классификация минерального сырья (например руд) в зависимости от пределов содержания полезных и вредных компонентов, закрепляемая на уровне стандартов на тот или иной вид минерального сырья. В подобных случаях можно говорить о далеко идущей близости к условиям нормирования и контроля веществ в промышленности. Если же официальной классификации для некоторой разновидности сырья нет, то она все же неявно существует в виде технико-экономических соображений о ценности того или иного месторождения в зависимости от содержания полезных и вредных компонентов сырья. К подобным случаям также применимы понятия необходимой, стандартизированной (в виде официальных норм точности результатов анализов при поисках и оценке запасов полезных ископаемых) и реально обеспечиваемой точности, а также оптимизации на основе согласования указанных видов точности.

ГЛАВА 4

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ ПРИ НАЛИЧИИ НОРМАТИВА НА СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТА

Приняв во внимание изложенное в разд. 3.2.3, обсудим задачу о том, как обеспечить надлежащую достоверность заключений о соответствии содержания компонента норме, с учетом возможностей аналитической службы. Здесь могут быть приняты разные варианты тактики в зависимости от особенностей ситуации.

Однако прежде чем рассматривать указанные варианты, целесообразно сделать замечание относительно термина норма и понятий, к которым он относится. В общем, этот термин используют двояко. Во-первых, как характеристику такого состояния объекта, которое признано удовлетворительным (по некоторым критериям), таковы, например, правовые, этические нормы. Во-вторых, термин норма относят и к числовой характеристике, принятой для разграничения двух (или более) состояний объекта (вещества, процесса, организма, среды) или множества подобных объектов. В подобных случаях иногда используют и термин норматив. Что касается технических норм, то применительно к изделиям под ними целесообразно понимать такие установленные опытом или расчетом границы для истинных (действительных) значений параметров изделия, при которых оно способно

выполнять заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели [32].

Конечно, технические нормы могут быть назначены с разной степенью обоснованности — вплоть до формального (в смысле — не опирающегося на опыт или расчеты) назначения. Однако последний случай является редким: как правило, для установления нормы всегда привлекается та или иная информация, хотя и неполная или недостаточно объективная.

Иногда высказывают суждение о том, что значение официальной технической нормы может соответствовать не границе, разделяющей значения параметров, при которых изделие способно (не способно) выполнять заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели, а некоторому ужесточенному значению, назначенному с запасом, например, для компенсации неточности результатов испытаний объекта. Подобное суждение не нашло признания: для подобной компенсации, как правило, не сдвигают значение нормы, а вводят так называемый производственный (технологический) допуск, которым пользуются при изготовлении изделий, — более жесткий, чем официальная (внешняя) норма. Такой допуск определяют как установленные опытом или расчетом границы для найденных при испытании значений параметров изготавливаемых изделий, при которых с определенной вероятностью обеспечивается соответствие истинных значений параметров этих изделий технической норме [32] (о выборе подобного допуска — см. ниже в этой главе и гл. 12). Аналогичный допуск может быть введен не только в условиях производства, но, например, и при контроле загрязнений природной среды. Поэтому для общности мы будем говорить о норме как о внешнем (официальном, нормативном) допуске, а о технологическом, производственном и т. п. допусках — как о внутреннем допуске.

К сожалению, в практике изготовления веществ по ряду причин часто не удается ввести внутренний допуск (см. гл. 3), в связи с чем подобные ситуации должны быть рассмотрены со всем возможным вниманием (см. разд. 4.3).

4.1. ВАРИАНТЫ ТАКТИКИ

Необходимым условием контроля является сравнение с нормой. При контроле по данным качественного анализа нормой служит требование об отсутствии (или наличии) того или иного компонента. Соответствие такой норме хорошо оценивается в тривиальных ситуациях (см. разд. 3.1). Но, например, при качественном определении примеси вблизи предела ее обнаружения трактовка подобной нормы становится менее определенной. Пусть имеем ось концентраций (рис. 9). Сформулировать нормативное требование о том, что контролируемая примесь должна полностью отсутствовать, было бы, конечно, неверно: реально имеется некоторый предел обнаружения действительного содержа-

ния C в пробе — $C_{\text{мин}} > 0$. С учетом этого, заключение об отсутствии контролируемого компонента трактуется как $C < C_{\text{мин}}$, а о наличии — как $C > C_{\text{мин}}$. При $C \gg C_{\text{мин}}$ вероятность правильного заключения близка к единице. По мере приближения к пределу $C_{\text{мин}}$ возрастает опасность ошибок: а) принять, что примесь имеется (в концентрации, превышающей $C_{\text{мин}}$), в то время как она отсутствует или содержится в количестве, меньшем $C_{\text{мин}}$, — ошибка первого рода; б) — принять, что примеси нет или ее содержание меньше $C_{\text{мин}}$, в то время когда она имеется в концентрации, превышающей $C_{\text{мин}}$, — ошибка второго рода. В результате вероятность правильных заключений уменьшается по мере приближения C к $C_{\text{мин}}$, по сравнению с областью относительно больших концентраций. Поэтому при установлении предела обнаружения, особенно для целей нормирования, важно обоснованно принять, какому значению вероятностей ошибок первого и второго рода он соответствует (о понятии и установлении предела обнаружения — см. [33]). Зависимости, аналогичные приведенной на рис. 9, могут быть получены и для учета мешающего действия маскирующих компонентов (например, зависимость вероятности получить правильный результат качественного определения от содержания маскирующего компонента).

Качественный анализ вблизи предела обнаружения, по существу, смыкается с полуколичественным и количественным, в этой же области: приходится учитывать метрологические характеристики аналитической методики в конкретных условиях ее применения. С другой стороны, количественный анализ на содержание вблизи указанного предела, может рассматриваться как сходный с качественным, если погрешности достигают нескольких десятков процентов и более относительно определяемого содержания (подробнее о нижнем пределе количественно определяемых содержания см. [34]). Некоторые аспекты задачи о достоверности заключений по данным анализа на содержания, находящиеся вблизи предела обнаружения, см. в разд. 8.3.

Перейдем теперь к контролю по данным количественного анализа. Пусть имеем диапазон возможных значений содержания контролируемого компонента, перекрывающий как поле нормативного допуска, так и соседние участки (соответствующие дру-

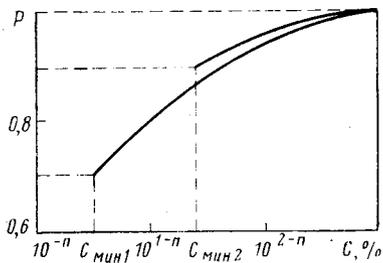


РИС. 9. Иллюстративные графики измерения вероятности (P) правильного заключения при контроле по данным качественного анализа.

По оси абсцисс — действительное содержание определяемого компонента; нижние пределы обнаружения: $C_{\text{мин}1}$ с вероятностью $P \geq 0,70$, $C_{\text{мин}2}$ — с $P \geq 0,95$.

гому сорту или браку). Очевидно, что вероятность получить неверную оценку качества вещества (среды) пренебрежимо мала до тех пор, пока результат анализа \hat{c} , находясь в поле допуска или вне его, «отстоит» от границ (границы) поля допуска на величину, превышающую $\xi_{\text{макс}}$, где $\xi_{\text{макс}}$ — предел для данной доверительной вероятности погрешности результата анализа — см. разд. 3.1 (рис. 10, а). При приближении к границе поля допуска вероятность получить неправильное заключение возрастает (рис. 10, б). Существенно, что зона, для которой возможны неправильные заключения, определяется не только текущей координатой точки относительно границы (рис. 10, а, б), но и значением $\xi_{\text{макс}}$ (рис. 10, б, г).

С учетом изложенного возможны различные варианты тактики, призванной обеспечить достоверность заключений, формируемых по результатам контроля технологических процессов, готовой продукции, состояния сред и т. п. Их уместно обсудить на примере ситуации, иллюстрируемой рис. 10: условие соответствия содержания C компонента норме задано в виде $\hat{c} \leq \delta_i$, где δ_i — некоторая граница, например «не более 0,04%» (выводы можно распространить и на случаи, когда $\hat{c} \geq \delta_i$ или $\delta_1 \leq \hat{c} \leq \delta_2$).

Указанная тактика может иметь следующие варианты.

1. Вести технологический процесс так, чтобы всегда реализовывалась ситуация, описываемая рис. 10, а, в, г, т. е. при заданных δ_i и $\xi_{\text{макс}}$ обеспечивать выполнение условия $(\hat{c} + \xi_{\text{макс}}) \leq \delta_i$. Это требует постоянного (во всех партиях или реализациях технологического процесса) резерва (запаса) качества по содержанию компонента, что не всегда экономически выгодно изготовителю. Однако при выпуске продукции, имеющей ответственное назначение или дорогостоящей, подобный вариант может оказаться целесообразным.

2. Уменьшить значения частных погрешностей, из числа формирующих $\xi_{\text{макс}}$. Это позволяет уменьшить интервал, характеризующий неопределенность значения \hat{c} (см. рис. 10), и, при прочих равных условиях, можно с большей достоверностью утверждать, что C находится в пределах нормы (сравните варианты б и г на рис. 10) или вне ее. Уменьшение $\xi_{\text{макс}}$ именно таким способом позволяет приблизить внутренний допуск к официаль-

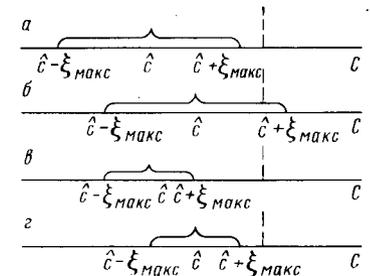


РИС. 10. Схема ситуаций при оценивании достоверности заключения о соответствии действительного содержания нормативу (пунктирной линией указана граница поля допуска — «не более...»):

а, в, г — доверительные пределы при оценивании результата анализа не покрывают границу поля допуска; б — доверительные пределы покрывают границу поля допуска (пояснения в тексте).

ной (внешней) норме. Последнее часто с лихвой окупает затраты на совершенствование аналитического обслуживания.

Заметим, что формально возможен и другой путь уменьшения оценок ξ_{\max} при фиксированной ξ : для этого достаточно задаться меньшим отношением ξ_{\max}/ξ , т. е. принять, что предел ξ_{\max} погрешности ξ относительно невелик. Объективно, это уменьшает вероятность получения правильного результата анализа, т. е. приводит не к улучшению контроля, а к его ухудшению.

3. Увеличить доверительную вероятность, характеризующую достоверность результата анализа, например с 0,95 до 0,99, т. е. принять, что возможны большие значения ξ_{\max} . Так, если принять, что ξ_{\max} формируется только погрешностями, предельные значения которых оцениваются на основе вероятностных представлений, т. е. например, что $\xi_{\max} = u\sigma$, где u — аргумент функции нормированного нормального распределения (квантиль), соответствующий принятой вероятности, то увеличение этой вероятности с 0,95 до 0,99 означает соответствующее увеличение квантиля, следовательно, оценки значения ξ_{\max} . Это приводит к возрастанию риска «ложной тревоги» у изготовителя (риска оценить хороший продукт как негодный) или к необходимости ужесточить внутренний допуск. То и другое изготовителю не всегда выгодно экономически, но может оказаться необходимым при выпуске продукции ответственного назначения или дорогостоящей и в тому подобных ситуациях.

4. Комбинировать указанные выше варианты (например, ввести внутренний допуск, более строгий, чем официальная норма, но, чтобы он был не особенно жестким, — повысить точность результатов количественного анализа).

5. Если ни один из указанных вариантов, сам по себе или в сочетании с другими, не дает желательного результата, изменить значение δ_i и (или) точность ее указания (в приведенном на рис. 10 примере — сдвинуть значение вправо по оси концентраций).

6. Наконец, если норма на содержание задана объективно и изменить ее не представляется возможным, а все перечисленные варианты или их комбинации невозможны, или не дают желательного результата, то изготовителю остается поставлять не все изготовленные партии материала, а лишь такие, для которых оценка содержания контролируемого компонента находится за пределами интервала $\delta_i + \xi_{\max}$ или $\delta - \xi_{\max}$ — в зависимости от ситуации.

Рассмотрим возможности и ограничения указанных вариантов.

4.2. ТАКТИКА ПРИ НАЛИЧИИ РЕЗЕРВА КАЧЕСТВА ПО СОДЕРЖАНИЮ КОНТРОЛИРУЕМОГО КОМПОНЕНТА

Пусть δ_i и ξ_{\max} заданы и при этом обеспечивается резерв качества. В подобном случае нет необходимости уменьшать ξ_{\max} или изменять в более благоприятную для изготовителя сто-

рону значение δ_i (если только выпуск продукции с резервом качества не сопровождается неприемлемыми потерями у изготовителя). В такой ситуации признать, что действительное содержание (в нашем случае — в дозе вещества, поступившей на анализ) соответствует норме, формально можно при выполнении условий: $C \leq \delta_i$, если норма δ_i задана как требование «не более...»; $C \geq \delta_i$, если норма δ_i задана как требование «не менее...»; $\delta_1 \leq C \leq \delta_2$, если норма задана как требование «в пределах от ... до ...». Недостаточность таких формальных условий очевидна, так как результаты анализов — оценки \hat{c} значения C , определяются с погрешностями. С учетом этого можно ввести внутренний допуск: признавать, что содержание контролируемого компонента соответствует официальной норме лишь в случаях, когда

$$\hat{c} \leq C_{\text{lim } 1} = \delta_1 - \xi_{\max 1} \quad (4.1)$$

$$\hat{c} \geq C_{\text{lim } 2} = \delta_2 + \xi_{\max 2} \quad (4.2)$$

$$C_{\text{lim } 1} \leq \hat{c} \leq C_{\text{lim } 2} \quad (4.3)$$

или подробнее

$$(\delta_1 + \xi_{\max 1}) \leq \hat{c} \leq (\delta_2 - \xi_{\max 2}) \quad (4.3a)$$

для указанных выше вариантов нормирования, схематически изображенных на рис. 11, а, б, в. Когда можно принять, что $\xi_{\max 1} \approx \xi_{\max 2}$, эти формулы упрощаются.

Практическое использование указанных формул осложняется тем, что надо объективно оценить значение ξ_{\max} . Для этого необходимо не только обоснованно задаться вероятностями, характеризующими риск поставщика и потребителя, но и столь же обоснованно оценить значение ξ — полной погрешности результата анализа данной партии вещества (или аналогичной величины, характеризующей некоторое множество результатов, например типичных для предприятия, отрасли). Последняя задача, как известно, весьма сложна (см. гл. 8).

Если, временно, отвлечься от указанных трудностей, то тактику и способ расчетов можно проиллюстрировать на примере подхода, использованного в ОСТ 6—09—88—73 «Особо чистые вещества. Натрий иодистый безводный», для случая контроля нормируемого содержания одного из элементов — алюминия (детали расчетов любезно сообщены автором работы [35]). Этот пример относится к варианту, описываемому формулой (4.1); в прочих случаях идея и расчеты аналогичны.

Известно, что применение особо чистых веществ и химиче-

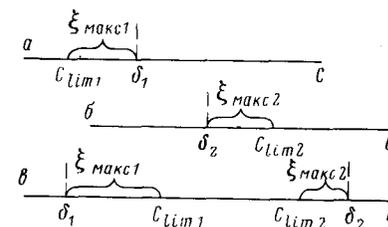


РИС. 11. Схема ситуаций, описываемых формулами 4.1 (а), 4.2 (б) и 4.3 (в).

ских реактивов, качество которых не соответствует предъявляемым требованиям, может привести к неблагоприятным последствиям. Поэтому риск потребителя должен быть достаточно малым. С учетом этого принято: обоснованно относить партию продукта к данному сорту можно, если выполняется условие (4.1). Его можно представить как

$$\hat{c} = \bar{c}(1 + \Delta) \leq \delta_1 \quad (4.4)$$

где \bar{c} — арифметическое среднее данных n параллельных определений (если оценка в виде такого среднего обоснована); Δ — относительное значение полуширины доверительного интервала (в долях единицы), различная для разных значений n и c .

Значение Δ должно быть рассчитано для каждого интервала концентраций. Для этого надо знать закон распределения результатов анализов и обеспечить исключение систематических погрешностей. Если указанные результаты распределены нормально, и систематические погрешности исключены, то

$$\Delta = [V_x(f) t(P, f)]/n \quad (4.5)$$

где $V_x(f)$ — оценка коэффициента вариации для ряда результатов (в долях единицы), ее желательно находить по данным аналитического архива, обеспечив, чтобы число степеней свободы $f > 20$; $t = t(P, f)$ — квантиль распределения Стьюдента для заданной односторонней доверительной вероятности P при f степенях свободы; $2 < n < 4$ — число параллельных определений, выполняемых при контроле продукции (см. например [28]).

При использовании формулы (4.5) надо убедиться в том, что оценка случайной погрешности, полученная при обработке данных очередного анализа, несущественно отличается (или не отличается) от значения, принятого при установлении Δ . С этой целью следует проверить статистическую гипотезу о том, что различие между соответствующими выборочными дисперсиями незначимо, для обоснованно выбранной доверительной вероятности. Оперативно проверить такую гипотезу можно, используя неравенство:

$$R(n) < d(n) V_x(f) \sqrt{F(P, f_\alpha, f)} \quad (4.6)$$

где $R(n)$ — относительный размах значений в выборке из n параллельных определений (разность между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений, деленная на c); d — коэффициент, определяющий связь между размахом и средней квадратической погрешностью; F — односторонний предел распределения Фишера; $f_\alpha = n - 1$ [36].

Значения Δ и $R(n)$, предварительно рассчитанные, табулируются (необходимые данные для расчетов содержатся в математико-статистических таблицах, напр. [28, 36—38]).

Возвратимся к конкретным расчетам, применительно к контролю содержания алюминия. Содержание этого элемента, по указанному стандарту, не должно превышать $6 \cdot 10^{-5}\%$ ($\delta_1 \leq 6 \cdot 10^{-5}$). (Здесь и далее обозначения, принятые в ориги-

налах, для единообразия приведены в соответствие с применяемыми в данной книге). Заключение о соответствии препарата требованиям стандарта выработывают следующим образом. Если ни один из результатов параллельных определений не превышает $3 \cdot 10^{-5}\%$ (т. е. результаты отстоят от браковочной границы на значение, для которого нет оснований опасаться неточности анализа), то оценку содержания выражают неравенством $\hat{c} \leq 5 \cdot 10^{-5}\%$ и препарат считают соответствующим стандарту. Если же один или более таких результатов превышает $3 \cdot 10^{-5}\%$, то оценку содержания рассчитывают по формуле (4.4), т. е. принимают, что $\hat{c} = \bar{c}(1 + \Delta)$.

При выполнении расчетов приняты значения: $V_x(f)$ для интервала содержаний $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}\%$, равное 0,30 (в долях единицы), для содержания $6 \cdot 10^{-5}\%$ — равное 0,12 (рассчитаны для $f=24$); $P=0,95$.

Расчет Δ для $n=2$: $t(P=0,95; f=24)=2,06$; $t/\sqrt{n}=1,457$; $\Delta_1 = V_x = (f)/\sqrt{n} = 0,4$ для интервала содержаний алюминия $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}\%$; $\Delta_2 \approx 0,2$ для содержания $6 \cdot 10^{-5}\%$. То же для $n=3$: $t=2,06$; $t/\sqrt{n}=1,189$; $\Delta_1 \approx 0,4$; $\Delta_2 \approx 0,1$. То же для $n=4$: $t=2,06$; $t/\sqrt{n}=1,030$; $\Delta_1 \approx 0,3$; $\Delta_2 \approx 0,1$. Значения Δ для удобства можно табулировать. Сходимость (термин по ГОСТ 16263—70) считают удовлетворительной, если относительный размах $R(n)$ не превышает для интервала значений \bar{c} , равного $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}\%$: 0,9; 1,0; 1,2, а для $\bar{c}=6 \cdot 10^{-5}\%$: 0,3; 0,4; 0,4 для значений n , равных, соответственно, 2, 3 и 4.

Расчет $R(n)$ для $n=2$: $F(P=0,95; f_\alpha=1; f=24)=4,26$; $d(n)=1,41$; $d(n)\sqrt{F}=2,90$; $R(n_1) \approx 0,9$ для интервала содержаний алюминия $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}\%$, найден по формуле (4.6); $R(n_2) \approx 0,3$ для содержания $6 \cdot 10^{-5}\%$. То же для $n=3$: $F=3,40$; $d(n)=1,91$; $d(n)\sqrt{F}=3,51$; $R(n_1)=1,0$; $R(n_2)=0,4$. То же для $n=4$: $F=3,01$; $d(n)=2,24$; $d(n)\sqrt{F}=3,88$; $R(n_1)=1,2$; $R(n_2)=0,4$.

Препарат признается соответствующим стандарту по содержанию алюминия, если $\hat{c} = \bar{c}(1 + \Delta) \leq 6 \cdot 10^{-5}\%$, при удовлетворительной близости данных параллельных определений.

Логические посылки, положенные в основу подобной схемы выработки заключений, имеют слабую сторону: вне поля зрения остается необходимость доказать отсутствие смещения данных всей серии (серий) параллельных определений относительно действительного содержания на величину, превышающую флуктуации, характерные для данных внутри указанной серии. Однако здесь следует подчеркнуть не столько это важное обстоятельство, сколько сущность принятого подхода. При решении задачи о том, можно ли обоснованно утверждать, что действительное содержание компонента соответствует требованиям нормативного документа, акцент сделан на двух обстоятельствах: на том, что обеспечить надо в первую очередь интересы потребителя, и на том, что по сущности задачи достаточно гарантировать лишь факт нахождения действительного содержания в пределах нормы (т. е. его «точечная» оценка не существенна). Кроме того, как само собой разумеющееся, предполагается, что технология изготовления контролируемого продукта в состоянии обеспечить необходимый резерв качества. Если последнее не реализуется, то формулы (4.1) ÷ (4.3a) могут быть использованы и для планирования параметров технологического (или иного) процесса или качества его продукта в условиях, когда точность данных контроля является ограничивающим фактором.

Если же усовершенствовать технологию настолько, чтобы обеспечивался устойчивый резерв качества, невозможно или экономически нецелесообразно, то, как отмечалось, приходится: повышать достоверность результатов анализа (уменьшать ξ), ходатайствовать об изменении нормы на содержание в более благоприятную для поставщика сторону, наконец, поставлять лишь те партии продукта, для которых выполняются условия (4.1) ÷ (4.3). Не требует доказательств, что изменять обоснованную норму или отсеивать часть партий продукта — не оптимальный способ действий. Поэтому вся тяжесть подобной ситуации обычно ложится на плечи аналитиков, от которых требуют повышения точности. С учетом этого ниже рассматривается, применительно к условиям индивидуального контроля, задача о согласовании допустимых значений погрешности результата анализа со строгостью указания нормы на содержание контролируемого компонента (см. также разд. 7.2—7.4).

4.3. ТАКТИКА В ОТСУТСТВИЕ РЕЗЕРВА КАЧЕСТВА

Возможности иметь резерв качества часто ограничены. Нередко нормы на состав и возможности технологического (или иного) процесса взаимно не соответствуют (см. рис. 7), например, при узком поле двустороннего внешнего допуска, или подобное соответствие имеется, но в нем трудно убедиться каждый раз из-за больших погрешностей в результатах анализа, или, наконец, вследствие того и другого. Резерва качества нет и в случаях, когда о качестве недостаточно судить лишь по принадлежности вещества к некоторой марке (сорт), а нужны более детальные данные о содержании, даже находящемся в пределах марки (см. разд. 3.2.3). Во всех подобных случаях приходится маневрировать теми факторами, которые приводят к наименьшим потерям (у потребителя или поставщика).

Обсудим сначала возможности повысить достоверность заключений о качестве вещества, среды (состоянии процесса) путем уменьшения предельной погрешности ξ_{\max} результата анализа (второй вариант тактики из числа указанных в разд. 4.2). Как отмечалось, уменьшение ξ_{\max} за счет снижения вероятности правильного заключения (например, за счет уменьшения u , когда

$\xi_{\max} = u\sigma$) неэффективно. Поэтому здесь будем полагать, что значение указанной вероятности задано.

Пусть имеем границу δ_1 поля внешнего допуска «не более ...» и действительную концентрацию C , которая, в общем, может изменяться от значения, находящегося в пределах допуска и далекого от разделяющей границы, до значения, лежащего вне допуска (рис. 12). Примем, для простоты, что результат по данным анализа, является наилучшей и притом несмещенной оценкой (об этих терминах — см. разд. 8.1) действительного содержания контролируемого компонента. Для него можно найти доверительный интервал $(\hat{c} - \xi_{\max}) \leq C \leq (\hat{c} + \xi_{\max})$ и, если этот интервал не покрывает разделяющую границу (рис. 12, а), то можно принять: вывод о том, что значение C соответствует требованию нормативного документа, достаточно достоверен. Если же часть доверительного интервала покрывает границу (рис. 12, б), то вероятность правильности такого вывода уменьшается. Уменьшение пропорционально той доле площади под кривой, характеризующей распределение погрешностей, которая (доля) находится за разделяющей границей (на рис. 12, б эта часть площади заштрихована). Уже отмечалось, что уменьшение ξ_{\max} (при фиксированном значении квантиля u) приводит к снижению вероятности ошибочно оценить принадлежность вещества к той или иной марке, сорту. Этот эффект сказывается тем отчетливее, чем дальше отстоит C от границы (сейчас нас интересует случай, когда C может принимать такие значения, что погрешность результата анализа существенна, т. е. лежащие внутри интервала $\delta_i \pm \xi_{\max}$). Когда же $C = \delta_i$, никакое уменьшение ξ_{\max} полезного результата не дает: вероятности полагать, что верны оценки $\hat{c} < \delta_i$ и $\hat{c} > \delta_i$, одинаковы и составляют точно 0,5 каждая. Следовательно, правомерен вопрос: до каких значений целесообразно уменьшить ξ_{\max} ?

Один из аргументов, определяющих полезность уменьшения ξ_{\max} , уже обсуждался: оно позволяет снизить резерв качества (см. рис. 10, а, г). Расчет на основе этого аргумента сводится к сопоставлению потерь (не только у поставщика, но и у потребителя), вызванных неверной оценкой качества вещества по содержанию контролируемого компонента, и затрат на уменьшение ξ_{\max} [31]. Но сейчас важно рассмотреть ситуацию, когда C может принимать значения, лежащие внутри полуширины доверительного интервала $\delta_i \pm \xi_{\max}$. Эта ситуация важна для обоснованного суждения о принадлежности вещества к той или иной марке, сорту (рис. 12, б). За пределами указанного интервала обеспечивается принятая вероятность (например 0,95) правильности заключения о принадлежности к данной марке, а при $C = \delta_i$ эта вероятность, как отмечалось, снижается до 0,5 (при симметричном распределении погрешностей). Таким образом, по мере приближения C к δ_i , при фиксированных ξ_{\max} и u , вероят-

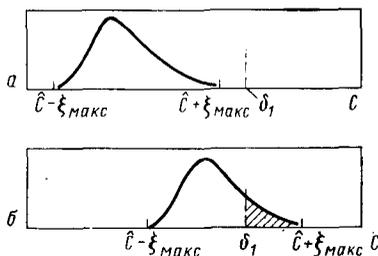


РИС. 12. Графическая иллюстрация оценивания принадлежности продукта к заданной марке (сорт):

а — при наличии резерва качества по содержанию контролируемого компонента; б — в отсутствие резерва качества.

ность правильных заключений уменьшается от принятого приемлемого значения до недопустимо малого. Поэтому, чтобы сохранить приемлемое значение вероятности, надо уменьшать ξ_{\max} (оставляя при этом фиксированным u). Очевидно, что чем меньше разность $|\delta_i - C|$, тем меньшей должна быть ξ_{\max} , обеспечивающая возможность судить об этой разности с заданной достоверностью, точнее, — тем меньше должен быть множитель σ в выражении $\xi = u\sigma$ (если, как было условно принято, оценки \hat{c} — несмещенные). Эту важную задачу о том, как, при прочих равных условиях, зависит необходимое значение σ (или аналогичной по назначению характеристики) от $|\delta_i - C|$, следует рассмотреть более подробно.

Прежде чем рассматривать указанную задачу, снова обратим внимание на то, что ее постановка имеет основание, а именно, ее решение необходимо в связи с большой распространенностью случаев, когда значения C группируются часто или преимущественно у границы внешнего допуска.

Установление соответствия содержания некоторого компонента в пробе требованиям нормативного документа относится к классу задач о распознавании образов по признакам [39]. При этом предполагается, что распознающая система в состоянии определить, обладает ли объект (множество объектов) признаком x или нет. Такое предположение всегда реализуется, если распознавание осуществляется безошибочно. Так, при сортировке перфокарт всегда можно безошибочно выделить ту из них, которая содержит насечку (вырез) в некоторой позиции. При формировании же заключения о соответствии вещества требованиям нормативного документа (по содержанию компонента) распознавание осуществляется не безошибочно, и необходимо сформулировать правило для распознавания и в таких неблагоприятных ситуациях.

Основой подобного правила (подчеркнем — в условиях, когда резерва качества нет) является понятие минимума различения [40]. Так, если содержание кислот в фурфуроле задано как «не более 0,04%» и резерва качества продукта нет, то необходимо достаточно точно определять значения этого показателя, отличающиеся на 0,01%, так как при содержании 0,05% продукт будет признан не соответствующим требованию стандарта. Если же допустимое содержание было бы задано как показатель «не более 0,040%», то пришлось бы достаточно точно определять разницу в 0,001%, так как несоответствие требованию стандарта зафиксировалось бы уже при содержании 0,041%. Аналогичные зависимости могут быть прослежены и тогда, когда пределы содержания заранее не заданы, но важна точность, с которой сделана его оценка (например, при подсчете балансовых запасов руд данной категории). Следовательно, минимум различения в подобных случаях, строго говоря, связан с разрядом последней значащей цифры при указании границ поля на содержание до-

пуска компонента, точности подсчета запасов и других параметров [41]. Покажем эту связь.

Известно [42], что всякое положительное число может быть представлено в виде конечной или бесконечной десятичной дроби:

$$a = \alpha_m 10^m + \alpha_{m-1} 10^{m-1} + \alpha_{m-2} 10^{m-2} + \dots + \alpha_{m-n+1} 10^{m-n+1} \quad (4.7)$$

где α_i — цифры числа a ($\alpha_i = 0, 1, 2, \dots, 9$), причем старшая цифра $\alpha_m \neq 0$; m — некоторое целое число (старший десятичный разряд числа a).

Так, результат анализа $\hat{c} = a = 0,26\%$ можно представить в виде $0,26 = 2 \cdot 10^{-1} + 6 \cdot 10^{-2}$, %. С учетом этого разность между числом a и другим числом a' , отличающимся от него на единицу в последнем десятичном разряде, можно представить в виде выражения

$$r = |a - a'| = |[\alpha_{m-n+1} - (\alpha_{m-n+1} + 1)] 10^{m-n+1}| \quad (4.8)$$

Так, если $a = 98,5\%$, то a' может быть 98,4 или 98,6%.

Возвращаясь к применению понятия минимума различения к нормированию и контролю содержания компонента, можно с учетом выражения (4.8) сформулировать следующие положения. Если норматив δ_i задан как «не более...», то заключение о несоответствии контролируемого объекта требованиям нормативно-технического документа (НТД) формулируется при

$$(\hat{c} - \delta_i) \geq r \quad (4.9)$$

Так, если $\delta_i \leq 0,25\%$ ($r = 0,01\%$), а $\hat{c} = 0,26\%$, то вещество (среда) признаются не соответствующими требованию НТД. Если же $\delta_i \leq 0,3\%$ ($r = 0,1\%$), то для подобного заключения достаточно, чтобы $\hat{c} \geq 0,4\%$. Если норматив δ_i задан как «не менее...», то такое же заключение формулируется при

$$(\hat{c} - \delta_i) \leq r \quad (4.10)$$

Так, если $\delta_i \geq 99,5\%$ ($r = 0,1\%$), а $\hat{c} = 99,4\%$, то вещество признается не соответствующим требованию НТД. Если норматив задан в виде двустороннего допуска («от ... до ...»), то значения r могут быть определены для каждой из границ в отдельности, а заключения — сформулированы с учетом выражений (4.9) и (4.10), соответственно. Наличие хотя бы одной из ситуаций, из числа описанных для односторонних допусков, является достаточным для заключения о несоответствии.

Указание значения r не всегда является полной характеристикой: оно не дает представления о том, какую часть от контролируемой величины составляет r . Так, очевидно, что при одинаковом r (например 0,1%) требования к стабильности состава, а следовательно и к точности анализов, существенно различны, если контролируются содержания около 0,5% и 50%. С учетом этого иногда уместно пользоваться относительным параметром.

Его можно назвать показателем точности нормирования границ содержания [2]:

$$k = (r/C) 100\% \quad (4.11)$$

где C — значение концентрации элемента, соответствующее середине поля допуска, если предел задан в виде «от ... до ...», или ее предельное значение, если предел задан в виде «не более ...» или «не менее ...».

Из формулы (4.11) следует, что точность, с которой нормируется граница, тем выше, чем меньше k . При данном C она определяется значением r . Зависимость между k и C , для разных r , приведена на рис. 13.

С учетом изложенного теперь можно перейти к зависимости между строгостью нормирования границы содержания и допустимой погрешностью результата анализа (для рассматриваемой ситуации, т. е. той, когда нет резерва качества для контролируемых веществ). Пусть задан предел содержания с некоторым числом значащих цифр. Отклонение от него может привести к изменению вывода о качестве материала (он может быть переведен в брак или в другой сорт), к заключению о нарушении нормального хода технологического процесса и т. п. Так, содержание фосфора и серы в стали ответственного назначения (например, применяемой в котлостроении) не должно превышать по стандарту 0,045%. При оценке 0,046% ($r=0,001\%$) пришлось бы принимать столь важное решение, как перевод всей дорогостоящей плавки металла (несколько сотен тонн) в брак. Следовательно, в данном случае разность, составляющую 0,001%, необходимо определять достаточно точно.

Если сначала исключить из рассмотрения возможные систематические погрешности в результатах анализа, то при нормальном законе распределения случайных погрешностей о различии величин δ_i и \hat{c} можно заключить достоверно, если выполняется условие:

$$|\hat{c} - \delta_i| > u\sigma \quad (4.12)$$

где σ — среднеквадратическая погрешность результата определения разности $|\hat{c} - \delta_i|$, она равна такой же погрешности значения \hat{c} (погрешности в определении δ_i не существует, так как δ_i — не измеряемая, а заданная величина); u — коэффициент, характеризующий принятую доверительную вероятность (детали, относящиеся к получению оценок величины σ , пока рассматривать не будем).

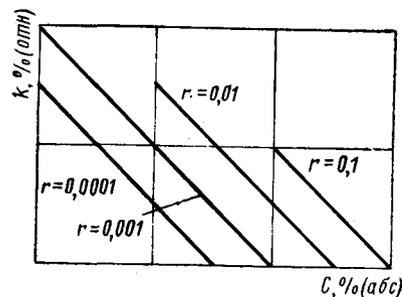


РИС. 13. Зависимость между k и C для разных значений r .

Наибольший интерес представляет ситуация, когда $|\hat{c} - \delta_i| \approx r$. В этом случае необходимая достоверность заключения обеспечивается, если выполняется условие:

$$\sigma \leq |\hat{c} - \delta_i| / u \approx r/u \quad (4.13)$$

Переходя к относительным величинам, т. е. заменяя σ коэффициентом вариации V и выражая r в процентах относительно δ_i или \hat{c} (так как $\hat{c} \approx \delta_i$), т. е. переходя от r к k , имеем:

$$V \leq k/u \quad (4.13a)$$

Что касается систематических погрешностей, то при оценке их допустимого значения (или их неисключенных остатков) следует принять во внимание возможность перехода погрешностей из класса в класс [26—28]. Так, лаборатория предприятия может определять некоторый компонент с относительно постоянной погрешностью. Конечно, технологов этого предприятия может не интересовать действительное содержание; чтобы устойчиво получать продукцию, обладающую нужными свойствами, достаточно тесная корреляция между данными анализа (хотя и имеющими систематическую погрешность) и результатами испытаний свойств изготавливаемых веществ. Однако, как только продукция, так проанализированная, выходит за пределы завода-изготовителя, нарушение единства измерений сразу же может проявиться в виде так называемых межлабораторных расхождений. Возможна и иная постановка задачи [28]: какую среднюю или максимальную величину подобных расхождений можно ожидать при многократных контрольных определениях, например, при многократных поставках химических продуктов с разных заводов-изготовителей различным потребителям, также контролирующим состав поступающих материалов? При такой постановке задачи погрешности обычно можно рассматривать как случайные. Обе постановки, естественно, правомерны и не исключают, а дополняют друг друга.

Таким образом, в общем случае при первом варианте задачи должно выполняться неравенство:

$$\xi_{\max} = (u\sigma + \varepsilon) \leq r \quad (4.14)$$

где ε — оценка постоянной систематической погрешности в результатах анализа.

При втором варианте, когда величины систематических погрешностей оцениваются вероятностными характеристиками, должно выполняться неравенство:

$$\xi_{\max} = u \sqrt{\sigma^2 + \varepsilon^2} \leq r \quad (4.15)$$

Приведенные неравенства выражают в общем виде для рассматриваемой ситуации, искомую зависимость точности результата анализа, которую надо обеспечить, от величин, характеризующих требования к постоянству содержания.

Одному и тому же значению r могут соответствовать разные k , если меняется C (см. формулу 4.11). Как следствие, изменяется значение допустимой относительной погрешности, рассчитанной по формулам (4.14) или (4.15). Этот тривиальный факт не приводит к дополнительным осложнениям в области сравнительно больших содержаний, когда обычно $r \ll C$. Однако при нормировании малых содержаний их пределы часто назначают с одной значащей цифрой, например, как «не более $3 \cdot 10^{-3}\%$ ». В подобных случаях, когда r близко к C , а α_i [см. формулу (4.7)] может находиться в начале и в конце шкалы чисел данного разряда, значения допустимой относительной погрешности могут существенно меняться. Так, если граница стандартного допуска на содержание задана в одном случае как $\delta_i \leq 1 \cdot 10^{-3}\%$ ($\alpha_i=1$; $r=1 \cdot 10^{-3}\%$, $k=100\%$ относительно C), а в другом — как $\delta_i \geq 9 \cdot 10^{-3}\%$ ($\alpha_i=9$; $r=1 \cdot 10^{-3}\%$; $k \approx 10\%$ относительно C), то при одинаковом «абсолютном» значении предела ξ_{\max} допустимой погрешности, рассчитанном по формулам (4.14) или (4.15), относительное значение ξ_{\max} существенно изменяется. (Обсуждение с привлечением понятия относительной погрешности ведется в связи с тем, что эта характеристика более информативна, чем «абсолютная» погрешность: она позволяет непосредственно судить об уровне точности измерения, так как показывает, в каком соотношении находятся погрешность и измеряемая величина).

В связи с этим встречались возражения против расчета допустимой ξ_{\max} , исходя из r , так как при подобном подходе якобы не используется возможность нормативно обеспечить более детальную градацию оценок содержания (в приведенном примере отличать, например, $1,1 \cdot 10^{-3}\%$ от $1,4 \cdot 10^{-3}\%$) в случае, когда аналитики в состоянии выполнять определение с соответствующей точностью. Подобные возражения — следствие логической ошибки. Если задано $\delta_i \leq 1 \cdot 10^{-3}\%$, то это означает, что такая, относительно малая строгость указания этого норматива ($k=100\%$) признана достаточной. И если аналитики в состоянии достоверно различать содержания, например $(0,6; 0,8; 1,0) \cdot 10^{-3}\%$, то это лишь облегчает их работу. Если же сравнительно небольшие изменения содержаний, близких к δ_i , действительно существенны, например для качества продукции, то норматив надо указывать не как $\delta_i \leq 1 \cdot 10^{-3}\%$, а, например, как $\delta_i \leq 1,2 \cdot 10^{-3}\%$ (взвесив, конечно располагают ли аналитики соответствующими возможностями). Это же относится и к случаям, когда допуск задан в виде интервала, охватывающего почти весь разряд (например, как «от 0,2 до 0,8%»). Более подробно — см. разд. 7.3.

Если полуширина поля допуска $\delta = 0,5(\delta_2 - \delta_1) > r$, то за пределами зоны $\delta_i \pm r$ достоверность заключений о соответствии норме превышает принятую для самой зоны: например, если для зоны достоверность характеризуется значением $P=0,95$, то вне ее

P может достигать значений, лежащих в пределах $0,95 \leq P \leq 1$. Встречаются также ситуации, когда $\delta \leq r$: так, содержание углерода в некоторых трансформаторных сталях должно выдерживаться в пределах от 0,08 до 0,09%, т. е. $\delta = 0,5 r$. Если $\delta \approx r$, то метод контроля, характеризуемый погрешностью результата анализа $\sigma \leq r/u$, позволяет оценить с заданной достоверностью только концентрацию, находящуюся в центре поля допуска. Если $\delta < r$, то с достоверностью, характеризуемой заданной величиной u , можно определять только концентрации, лежащие непосредственно на границе поля допуска, т. е. само понятие поля допуска в известной степени становится условным. Для концентраций, лежащих в средней части такого поля, достоверность меньше характеризуемой коэффициентом u . Значения P для концентрации, которая соответствует центру поля допуска, при наиболее частом для измерений состава и свойств веществ значении $u=2$ изменяются в зависимости от соотношения δ/r :

δ/r	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
P	0,68	0,955	0,997	0,9999	1,0

Выполнение условий (4.14) и (4.15) является не легкой задачей, так как необходимо, чтобы все частные погрешности, формирующие ξ (в том числе вскрываемые, например, при межлабораторном эксперименте) были достаточно малыми. Вместе с тем, опыт показывает, что при наличии благоприятных обстоятельств (традиционные объекты и хорошо отработанные методики анализа, длительное применение стандартных образцов) решение подобной задачи достигается (например, при анализе черных и ряда цветных металлов и сплавов).

Нельзя, однако, уйти от вопросов: если резерва качества веществ (по составу) нет, т. е. существенная часть контролируемых содержаний группируется у границы внешнего допуска, и в то же время аналитики не в состоянии работать столь точно, чтобы выполнялись условия (4.14) и (4.15), то к чему это приводит и как быть в этом случае?

Ответ на первый вопрос, к сожалению, лишь один: в указанной ситуации соответствие определенной части контролируемых содержаний норме оценивается неверно (эта часть тем больше, чем чаще и ближе контролируемые содержания группируются у границы внешнего допуска и чем больше погрешность результата анализа).

Что касается ответа на второй вопрос, то его можно сформулировать следующим образом. В указанной неблагоприятной ситуации можно:

1) признать, что потери от недостаточной точности, в том числе из-за поставки лишь тех партий, относительно которых нет сомнений в их принадлежности к указанному сорту, марке, а также потери при эксплуатации неверно проанализированных ве-

ществ — неизбежное зло и рассматривать такие потери как своеобразные «накладные расходы»;

2) изменить все или часть исходных условий — усовершенствовать технологический процесс так, чтобы появился резерв качества по контролируемому содержанию, попытаться смягчить строгость указания нормы на содержание (при этом может оказаться возможным резерв качества, если норма сдвигается по оси содержаний, или точность результатов анализа может стать достаточной, если норма будет указана с меньшим числом разрядов цифр), повысить точность результатов анализа;

3) реализовать наиболее эффективное решение, основанное на минимизации функции потерь [31, 32], обусловленных изменением нормы на содержание, неверными оценками контролируемых содержаний и затратами на повышение точности результатов анализов.

Иногда удается обойтись более доступными решениями. В качестве примера можно указать на введение разных уровней точности: допустимое значение погрешности ξ результата анализа изменяют в зависимости от близости \hat{c} к разделяющей границе [43, с. 31]. Аналитики на основании опыта это учитывают, например, повторяя анализ, когда его результат близок к разделяющей границе, чтобы быть более уверенными в данных. Однако пользоваться переменными допустимыми значениями ξ нередко сложно, а иногда и невозможно, например при двустороннем допуске на содержание, соизмеримом с пределом ξ_{\max} погрешности ξ .

В заключение приведем сводку возможных ситуаций при индивидуальных оценках соответствия содержания компонента норме.

1. Резерв качества по содержанию имеется. Точность результатов анализа такова, что выполняются условия (14.4) и (14.5). Это — наиболее благоприятная ситуация. Относительно большой резерв качества не нужен, необходимости пересмотра нормы нет.

2. Резерв качества имеется, но условия (14.4) и (14.5) не выполняются. В этом случае необходим относительно больший резерв качества для всех или хотя бы части партий, или повышение точности. Необходимости пересматривать норму обычно нет.

3. Резерва качества нет, условия (14.4) и (14.5) выполняются. В этом случае обеспечивается достоверное разделение веществ на соответствующие и несоответствующие норме.

4. Резерва качества нет и условия (14.4) и (14.5) не выполняются. Наименее благоприятная ситуация. Достоверное разделение веществ на соответствующие и несоответствующие норме обеспечивается лишь для тех содержаний, которые лежат за пределами интервала $\delta_i \pm \xi_{\max}$, где ξ_{\max} — предел полной погрешности в конкретных условиях работы данного подразделения аналитической службы. Необходимо повышать точность результатов анализа, либо совершенствовать технологический процесс

для создания резерва качества, либо смягчать норму на содержание, либо поставлять лишь такие партии продукта, для которых оценки содержания лежат за пределами $\delta_i \pm \xi_{\max}$, либо комбинировать все эти подходы.

Ниже рассмотрена та часть действий, необходимых для обеспечения достоверности заключений о соответствии вещества, среды, процесса норме, которая связана с согласованием точности результатов анализа и норм на содержание. Более детально схемы расчетов, относящихся к обеспечению достоверности заключений о веществах (средах, процессах) путем изменения точности результатов анализов и норм на содержание при индивидуальных оценках изложены в гл. 7.

ГЛАВА 5

ОБОБЩЕННЫЕ ОЦЕНКИ ПРИ НАЛИЧИИ НОРМАТИВА НА СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТА

5.1. ОСНОВНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Пусть проектируются некоторый технологический (или иной) процесс и контроль получаемой продукции или изучается состояние уже реализованных процесса и контроля продукции, причем выполняются условия, отмеченные в разд. 3.2.2 (такая задача может быть сформулирована и как контроль сырья или промежуточных стадий процесса). Примем сначала, что рассеивания контролируемых величин и погрешностей результатов испытаний описываются законом нормального распределения. Тогда можно, в общем, полагать (см. рис. 4 и 5), что

$$P = 1 - (P_1 + P_2) = f[2\delta; K(x); \sigma_p; \varepsilon_p; K(y); \sigma_k; \varepsilon_k] \quad (5.1)$$

где P — вероятность правильных оценок качества (состояния) вещества, среды; P_1 и P_2 — вероятности, характеризующие риск поставщика и потребителя, соответственно; $2\delta = \delta_2 - \delta_1$ — поле внешнего допуска на содержание компонента; $K(x)$ и σ_p — параметры распределения контролируемых величин — математическое ожидание и среднее квадратическое отклонение, соответственно; $K(y)$ и σ_k — аналогичные параметры распределения погрешностей результатов испытаний; ε_p — смещение центра настройки технологического процесса, рассматриваемое как систематическое; ε_k — систематическая погрешность результатов испытаний (некоторые изменения обозначений по сравнению с приведенными в гл. 3 сделаны для упрощения).

Многообразие факторов, определяющих достоверность заключений, вырабатываемых с учетом данных контроля, а также их сочетаний, приводит к довольно большому числу частных задач, подлежащих рассмотрению. В качестве первоочередных представляются следующие из них [2].

1. Контроль с пренебрежимо малыми систематическими погрешностями результатов анализов ($\epsilon_k=0$), когда центр распределения значений контролируемой величины совпадает с серединой поля допуска ($\epsilon_p=0$) или смещен относительно середины поля допуска ($\epsilon_p \neq 0$).

2. Контроль при наличии существенных систематических погрешностей результатов анализов ($\epsilon_k \neq 0$), когда центр распределения значений контролируемой величины совпадает с серединой поля допуска ($\epsilon_p=0$) или смещен относительно поля допуска ($\epsilon_p \neq 0$).

Примем, что зона рассеивания погрешностей результатов анализов составляет $2\delta_k$, а средняя квадратическая погрешность отдельного результата σ_k ; обозначение σ_k вместо обычно принятого для погрешности результата $\sigma_{k:\bar{x}}$, введено для простоты, так как погрешности ряда измерений («единичного измерения») здесь не рассматриваются. В этом случае можно принять, что $\delta_k = u_k \sigma_k$, где коэффициент u_k , определяющий полуширину δ_k доверительного интервала $2\delta_k$, может быть найден из соотношения $P^*(|y| \leq u_k \sigma_k) \geq P^{**}$ [44].

С учетом особенностей контроля химического состава целесообразно рассматривать варианты, характеризующиеся значениями u_k , равными 2, 2,5 и 3, чему соответствуют значения P^{**} , равные 0,9545; 0,9876 и 0,9973 соответственно. Аналогично, если характеризовать зону рассеивания значений контролируемых величин параметром $2\delta_p$, а закон их распределения — средним квадратическим отклонением σ_p , то $\delta_p = u_p \sigma_p$. Для рассматриваемых вариантов значения u_p целесообразно принять равными 2; 2,5 и 3.

Для расчетов необходимы следующие величины: коэффициент точности метода, применяемого для контроля [45]

$$A = \delta_k / 2\delta \quad (5.2)$$

и коэффициент устойчивости контролируемого технологического (или иного) процесса [2]:

$$B = \delta / \sigma_p \quad (5.3)$$

Диапазон их значений назначен на основании предварительных оценок [2]. Для расчетов использован метод численного интегрирования [46].

Суть метода заключается в следующем. Если законы распределения контролируемого параметра и погрешностей результатов испытаний (в рассматриваемом случае — анализов) известны, то вероятностная задача о влиянии неточности результатов испытаний на достоверность оценок качества (состояния) веществ и сред может быть решена следующим способом. Пусть $f_1(x)$ — дифференциальный закон распределения действительных значений контролируемого параметра (не обязательно нормального); $f_2(y)$ — дифференциальный закон распределения погрешностей результатов испытаний (не обязательно нормального). Из-за погрешностей распределение оценок результатов испытаний будет отличаться от действительного. Характер возникающих изменений удобно рассмотреть с помощью схемы, приведенной на рис. 14 (в качестве примера приведена ситуация, когда имеется резерв качества: реальное рассеяние содержаний $2\delta_p < 2\delta$ — меньше поля допуска). В зоне $c-b$ выводы о соответствии вещества (среды) норме не изменяются, так как происходит только перераспределение оценок контролируемого

содержания. На участках же, примыкающих к границам технологического допуска, неточность испытаний приводит к неправильным оценкам: часть годной продукции может быть оценена как брак и часть бракованной — признана годной. Протяженность примыкающих к границам участков определяется значением δ_k : на рис. 14 от каждой границы допуска влево и вправо отложены отрезки $\delta_1 - a$ и $b - \delta_1$, а также $\delta_2 - c$ и $d - \delta_2$, каждый из которых равен δ_k . Таким образом, интерес представляют оценки, попадающие в зоны $b-a$ (у границы δ_1) и $d-c$ (у границы δ_2).

Чтобы найти вероятность получения ошибочных оценок содержаний, разобьем площадь под кривой $f_1(x)$ и над участками $\delta_1 - a$ и $b - \delta_1$ на i равных интервалов. На такое же число равных интервалов разобьем площадь под кривой $f_2(y)$. Обозначим вероятности попадания значений контролируемого параметра в каждый из интервалов: в зоне $\delta_1 - a - p_1, p_2, \dots, p_i$, а в зоне $b - \delta_1 - p'_1, p'_2, \dots, p'_i$. Вероятности возникновения погрешностей результатов испытаний: в зоне $b - \delta_1$ равны q_1, q_2, \dots, q_i , а в зоне $\delta_1 - a$ равны q'_1, q'_2, \dots, q'_i .

Значения контролируемого содержания, вероятность появления которых составляет P_2 , могут быть ошибочно отнесены к категории годных лишь тогда, когда найдены с погрешностями, появляющимися с вероятностями q_1, q_2, \dots, q_i каждая. Вероятность такой ошибочной оценки — $p_1(q_1 + q_2 + \dots + q_i)$. Подобные же рассуждения можно отнести к каждому из значений контролируемого содержания, появляющемуся с вероятностями p_2, p_3, \dots, p_i . Так, для значений, вероятность появления которых p_i , вероятность ошибочного отнесения к категории годных составляет $p_i q_i$. Полная вероятность ошибочно отнести негодные вещества к числу годных для одной из границ

$$P'_2 = p_1(q_1 + q_2 + \dots + q_i) + p_2(q_2 + q_3 + \dots + q_i) + \dots + p_i q_i$$

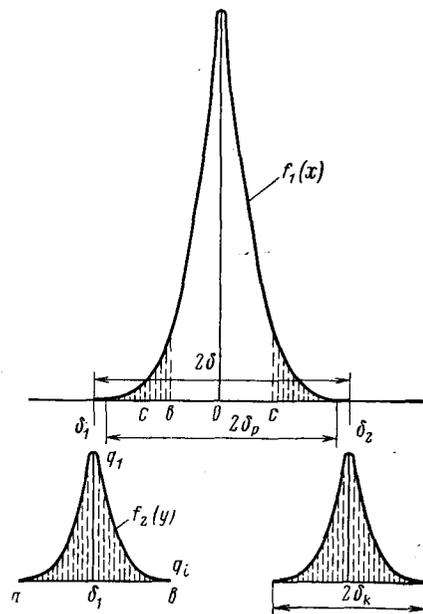
Расчет полной вероятности бракования годных веществ аналогичен описанному. Она составляет для одной из границ

$$P'_1 = p'_1(q'_1 + q'_2 + \dots + q'_i) + p'_2(q'_2 + q'_3 + \dots + q'_i) + \dots + p'_i q'_i$$

Аналогично можно найти полную вероятность для другой границы: P'_2 — вероятность пропустить негодные вещества и вероятность P'_1 забраковать годные. Если необходимо, то можно найти и полные вероятности для обеих границ: бракования годных веществ $P_1 = P'_1 + P'_2$ и ошибочного пропуска негодных $P_2 = P_2' + P_1'$, а также общий показатель достоверности заключений о соответствии содержания норме $P = 1 - (P_1 + P_2)$. Точность определения значений P_1 и P_2 , естественно, повышается с уменьшением интервалов, на которые разбиваются площади под кривыми $f_1(x)$ и $f_2(y)$. Если значения P_1 и (или) P_2 оказываются неприемлемыми, то приходится искать возможности маневрировать и другими параметрами из числа взаимосвязанных (см. рис. 4 и 5).

Ниже излагаются необходимые для этого типовые расчеты. Вначале изложены их варианты для нахождения P_1 и (или) P_2 , а при необходимости — и P .

РИС. 14. Дифференциальные законы распределения контролируемых содержаний и погрешностей анализов.



Вариант 1. Значения $\varepsilon_k=0$, $\varepsilon_p=0$. Исходные данные для расчета — заданные значения A , B и u_k , переменной величиной для каждого значения A служит σ_k .

Вариант 1 а. Значения $\varepsilon_k=0$, $\varepsilon_p=0$. Исходные данные — заданные значения B , u_k и σ_k , переменной величиной для каждого значения σ_k служит A .

Вариант 2. Значения $\varepsilon_k \neq 0$ (систематические погрешности результатов испытаний существенны), $\varepsilon_p=0$, остальные условия — см. вариант 1а.

Вариант 3. Значения $\varepsilon_k=0$, $\varepsilon_p \neq 0$ (центр группирования контролируемых содержаний смещен относительно середины допуска), остальные условия — см. вариант 1а.

Методика расчетов изложена в работе [2]. Здесь же отметим, что результатом их выполнения являются графики [2], описывающие зависимости между значениями P_1 , P_2 , а также $1-P=P_1+P_2$ (или $100\%-P$) — с одной стороны, и A и B — с другой, для разных значений u_k и u_p , комбинируемых в различных сочетаниях. В вариантах, когда $\varepsilon_k \neq 0$, значения ε_k приняты численно равными $0,5\sigma_k$, σ_k и $2\sigma_k$. В вариантах, когда $\varepsilon_p \neq 0$, значения ε_p приняты численно равными $0,5\sigma_p$ и σ_p . (Вычисления выполнены на ЭЦВМ. В составлении их программ принимали участие В. И. Панева и К. П. Портнова).

Могут представлять интерес подобные зависимости для других законов распределения значений контролируемых величин и погрешностей результатов испытаний, например для логарифмически нормального.

Зная указанные зависимости, можно находить, как искомую, каждую из величин, связанных зависимостью (5.1) и ей подобными, задавшись значениями остальных, как аргументами. Ход расчетов изложен ниже на примере решения 11 типовых задач. Заметим, что в подобные расчеты могут быть введены вместо погрешностей результатов анализов погрешности результатов испытаний (опробования и анализа). В этом случае после нахождения допустимой (или фактической) погрешности результата испытания надо некоторым образом распределить ее значение между погрешностями опробования и анализа.

5.2. ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЯ

Эти задачи можно сгруппировать в пять групп следующим образом.

1. Оценить ситуацию: определить достоверность заключений при заданных (проектируемых, фактических) условиях технологического (или иного) процесса, а также заданном допуске на содержание.

Задача 1. Даны фиксированные значения u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p (как частные случаи $\varepsilon_k=0$, $\varepsilon_p=0$), δ . Определить P_1 , P_2 и при необходимости P .

II. Изыскать способы улучшить ситуацию (увеличить достоверность заключений), т. е. если эта достоверность недостаточна, то найти до какого значения ее можно повысить путем уменьшения погрешностей результатов испытаний, повышения стабильности технологии, увеличения допуска на содержание.

Задача 2. Даны фиксированные значения u_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p , δ . Определить P_1 , P_2 (и при необходимости P) при уменьшении σ_k .

Задача 3. Даны фиксированные значения u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_p , δ . Определить P_1 , P_2 (и при необходимости P) при уменьшении ε_k .

Задача 4. Даны фиксированные значения u_k , σ_k , u_p , ε_k , ε_p , δ . Определить P_1 , P_2 (и при необходимости P) при уменьшении σ_p .

Задача 5. Даны фиксированные значения u_p , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p . Определить P_1 , P_2 (и при необходимости P) при уменьшении ε_p .

Задача 6. Даны фиксированные значения u_p , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p . Определить P_1 , P_2 (и при необходимости P) при увеличении δ .

III. Обоснованно определить приемлемую точность результатов испытаний, т. е. если заданы достоверность заключений, условия технологического (или иного) процесса и допуск на содержание, то каковы допустимые погрешности результатов анализа?

Задача 7. Даны фиксированные значения P_1 , P_2 и (или) P , а также u_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p , δ . Определить допустимое значение σ_k .

Задача 8. Даны фиксированные значения P_1 , P_2 и (или) P , а также u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_p , δ . Определить допустимое значение ε_k .

IV. Обоснованно определить допустимую нестабильность условий технологического (или иного) процесса: если заданы достоверность заключений и точность результатов испытаний, а также допуск на содержание, то каковы допустимые значения величин, характеризующих нестабильность состава (или процесса)?

Задача 9. Даны фиксированные значения P_1 , P_2 и (или) P , а также u_k , σ_k , u_p , ε_k , ε_p , δ . Определить допустимое значение σ_p .

Задача 10. Даны фиксированные значения P_1 , P_2 и (или) P , а также u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p , δ . Определить допустимое значение ε_p .

V. Обоснованно назначить допуск на содержание, если заданы достоверность заключений, точность результатов испытаний и условия технологического (или иного) процесса.

Задача 11. Даны фиксированные значения P_1 , P_2 и (или) P , а также u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p . Определить приемлемое минимальное значение δ .

Для решения перечисленных задач в зависимости от того, что представляет интерес, можно находить или использовать значения величин P_1 и P_2 порознь или их сумму (когда представляет интерес значение P).

Содержания типовых задач для удобства обзора сведены в табл. 2, а графический материал, необходимый для их решения, представлен на рис. 15—42.*

* На рис. 15—42 не приведены графики для значений $u_k=2,5$; $u_p=2,5$, они содержатся в работе [2]. При необходимости соответствующие значения P_1 , P_2 и $1-P$ могут быть оценены путем экстраполяции.

ТАБЛИЦА 2.

Сводка типовых задач при анализе и синтезе систем нормирования, производства и контроля материалов

Группа и номер задачи	Дано	Определить
I группа 1	$u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$	P_1, P_2 (при необходимости P)
II группа 2	$u_k, \sigma_{k(1)}, \sigma_{k(2)}, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$	Уменьшение P_1, P_2 (при необходимости P) при уменьшении σ_k от $\sigma_{k(1)}$ до $\sigma_{k(2)}$
3	$u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_{k(1)}, \varepsilon_{k(2)}, \varepsilon_p, 2\delta$	То же, при уменьшении ε_k от $\varepsilon_{k(1)}$ до $\varepsilon_{k(2)}$
4	$u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_{p(1)}, \sigma_{p(2)}, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$	То же, при уменьшении σ_p от $\sigma_{p(1)}$ до $\sigma_{p(2)}$
5	$u_k, \sigma_k, u_p, \varepsilon_k, \varepsilon_{p(1)}, \varepsilon_{p(2)}, 2\delta$	То же при уменьшении ε_p от $\varepsilon_{p(1)}$ до $\varepsilon_{p(2)}$
6	$u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta_{(1)}, 2\delta_{(2)}$	То же при увеличении 2δ от $2\delta_{(1)}$ до $2\delta_{(2)}$
III группа 7	P_1 (или P_2 , или P), $u_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$	Приемлемое значение σ_k
8	P_1 (или P_2 , или P), $u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_p, 2\delta$	Приемлемое значение ε_k
IV группа 9	P_1 (или P_2 , или P), $u_k, \sigma_k, u_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$	Приемлемое значение σ_p
10	P_1 (или P_2 , или P), $u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, 2\delta$	Приемлемое значение ε_p
V группа 11	P_1 (или P_2 , или P), $u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p$	Приемлемое значение 2δ

Схемы решений иллюстрированы примерами, рассматриваемыми на основе типового примера: оценивание достоверности заключений о соответствии содержания элемента в некотором продукте требованиям стандарта (обработка данных контроля около трехсот партий, изготовленных в течение трех месяцев). Содержание этого элемента по стандарту должно жестко выдерживаться в пределах от 0,67 до 0,80%, т. е. технологический допуск $2\delta = 0,13\%$. Чтобы оценить распределение результатов анализов по полю допуска, был применен обычный способ: разбивка на классы, подсчет частот, оценка близости эмпирического распределения к нормальному, вычисление асимметрии и эксцесса. Было найдено, что отклонение от нормальности незначительно. Методом дисперсионного анализа из общей случайной погрешности σ_{k+p} были выделены компоненты σ_k и σ_p , кроме того, были найдены значения ε_k и ε_p .

Задача 1. Задаться значениями $u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$.
Ход решения: определить A по формуле $A = \delta_k / 2\delta = u_k \sigma_k / 2\delta$, B — по формуле $B = \delta / \sigma_p$; найти P_1, P_2 и P при фиксированных значениях u_p, ε_k и ε_p .

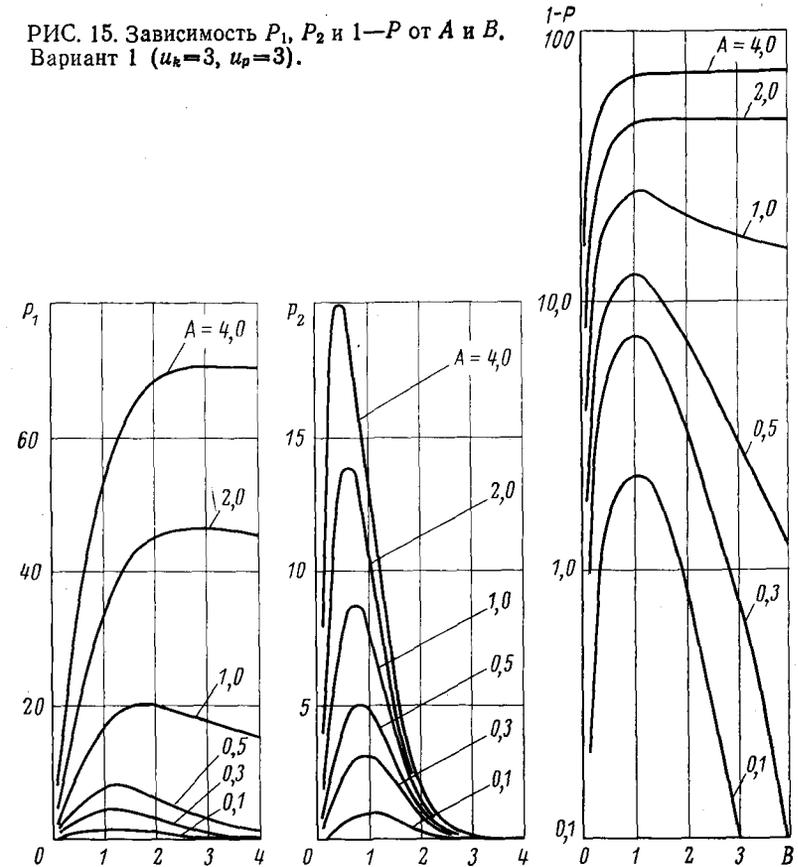
Пусть для условий указанного типового примера найдено, что $\sigma_k = 0,022\%$; $\varepsilon_k = 0$; $\sigma_p = 0,021\%$; $\varepsilon_p = 0,5 \sigma_p$. Приняты значения $u_k = 3$, $u_p = 3$. Определить достоверность данных контроля содержания элемента (значения P_1, P_2 и P).

Решение: $A = (3 \cdot 0,022) / 0,13 = 0,5$; $B = 0,065 / 0,021 = 3,1$; с помощью рис. 35 находим $P_1 = P'_1 + P''_1 = 0,5 + 3,2 = 3,7\%$; $P_2 = 0,1\%$; $P = 100 - (P_1 + P_2) = 96,2\%$.

Задача 2. Задаться значениями $u_k, \sigma_{k(1)}$ и $\sigma_{k(2)}, u_p, \sigma_p, \varepsilon_k, 2\delta$.

Ход решения: определить B ; для значений $\sigma_{k(1)}$, определив $A_{(1)}$, найти $P_{1(1)}, P_{2(1)}$ и $P_{(1)}$; для значений $\sigma_{k(2)}$, определив $A_{(2)}$, найти $P_{1(2)}, P_{2(2)}$ и $P_{(2)}$, пользуясь рис. 15—42. Если необходимо оценить P для ряда значений σ_k , т. е. $\sigma_k (1, 2, \dots, i)$, то удобно построить график зависимости $P = f(\sigma_k)$, задавшись значениями σ_k , перекры-

РИС. 15. Зависимость P_1, P_2 и $1-P$ от A и B .
Вариант 1 ($u_k = 3, u_p = 3$).



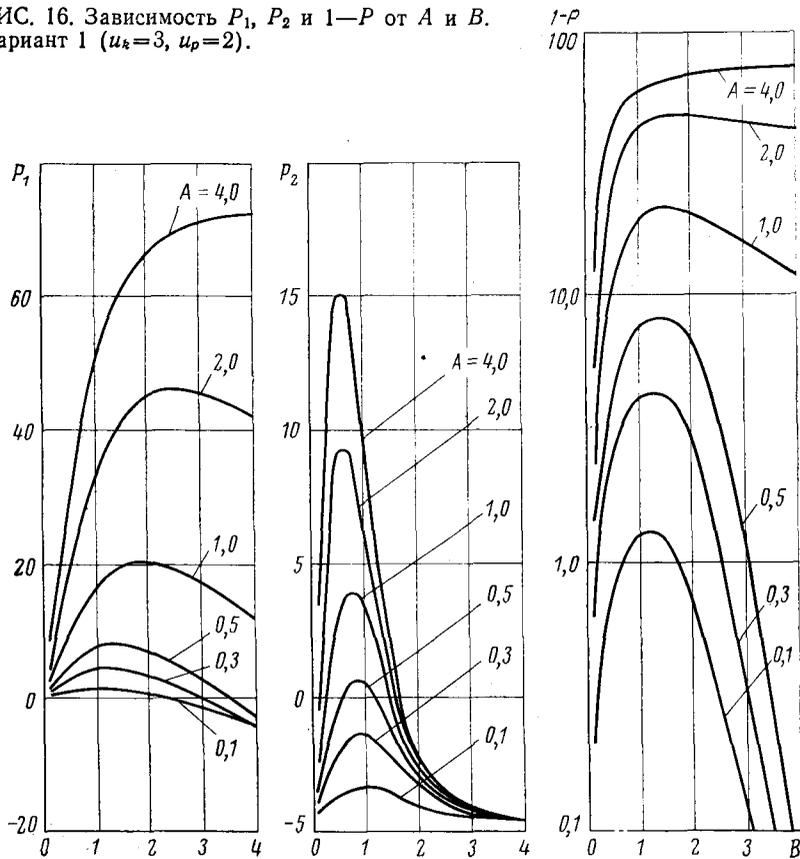
вающими возможный их диапазон, и непосредственно на графике получить искомые P при разных промежуточных значениях σ_k .

Пусть для условий, аналогичных примеру к задаче 1, найдено, что случайную погрешность результата анализа можно уменьшить от $\sigma_{k(1)}=0,022\%$ до $\sigma_{k(2)}=0,015\%$. Определить, до какого уровня за счет этого можно повысить достоверность заключений.

Решение: аналогично решению примера к задаче 1 (при $\sigma_{k(1)}=0,022\%$) находим $B=3,1$; $A_{(1)}=0,5$; $P_{1(1)}=3,7$ (%); $P_{2(1)}=0,1\%$; $P_{(1)}=96,2\%$, при уменьшении случайной погрешности $\sigma_{k(2)}=0,015\%$ $A_{(2)}=(3 \cdot 0,015)/0,13=0,35$; с помощью рис. 35 определяем $P_{1(2)}=P'_{1(2)}+P''_{1(2)}=0+1,45=1,45\%$; $P_{2(2)}=0,1\%$, $P=100-(P_{1(2)}+P_{2(2)})=98,5\%$.

Итак, в данном случае за счет уменьшения случайной погрешности значение $P_{1(2)}$ (характеризующее риск поставщика) оказалось возможным уменьшить от 3,7% до 1,45%, значение $P_{2(2)}$ (характеризующее риск потребителя) при этом остается без измене-

РИС. 16. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 1 ($u_k=3$, $u_p=2$).



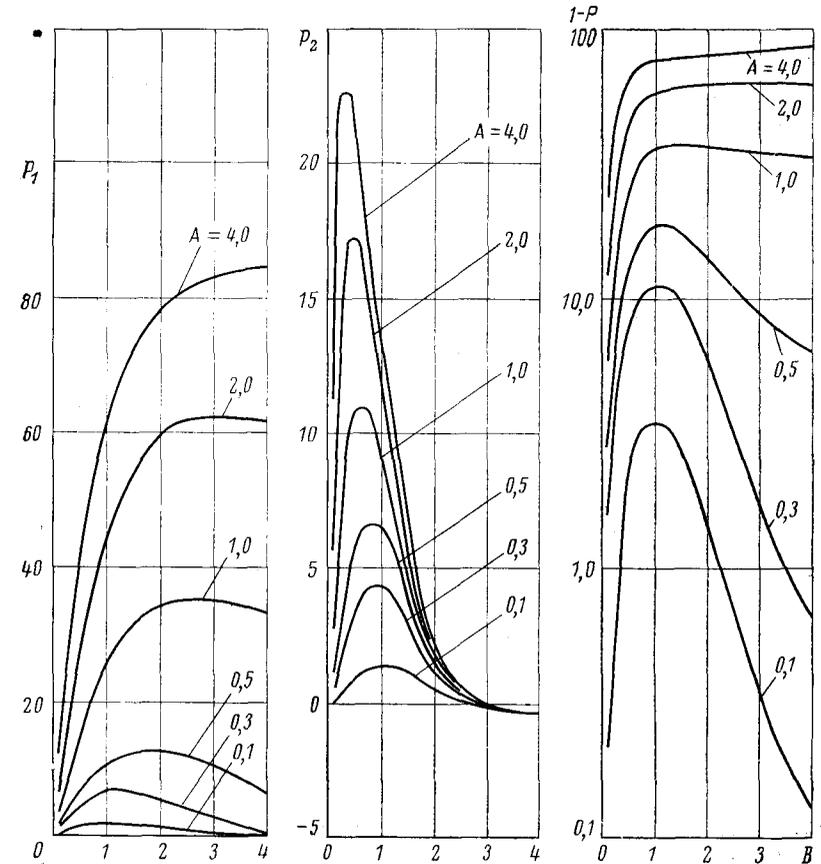
ния. Общая вероятность P получить достоверные заключения при этом возросла с 96,2 до 98,5%.

Задача 3. Задаться значениями u_k , σ_k , u_p , σ_p , $\epsilon_{k(1)}$ и $\epsilon_{k(2)}$, $\epsilon_p=0$ и 2б.

Ход решения: определить A и B , затем, пользуясь рис. 15—34, найти для данных A и B значения P_1 , P_2 и P при ϵ_k , равной 0; $0,5\sigma_k$ и $2\sigma_k$. По найденным P_1 , P_2 и P построить графически дополнительные зависимости P_1 , P_2 и P от ϵ_k и снять с этих графиков значения P_1 , P_2 и P для $\epsilon_{k(1)}$ и $\epsilon_{k(2)}$. В частных случаях, когда $\epsilon_{k(1)}$ и $\epsilon_{k(2)}$ совпадают со значениями ϵ_k , равными 0; $0,5\sigma_k$ и $2\sigma_k$, определить P_1 , P_2 и P при изменении ϵ_k от $\epsilon_{k(1)}$ до $\epsilon_{k(2)}$ можно непосредственно, без построения дополнительных графиков.

Возможны случаи, когда одновременно $\epsilon_k \neq 0$ и $\epsilon_p \neq 0$. В этих случаях расчеты целесообразно выполнить для двух вариантов

РИС. 17. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 1 ($u_k=2$, $u_p=3$).



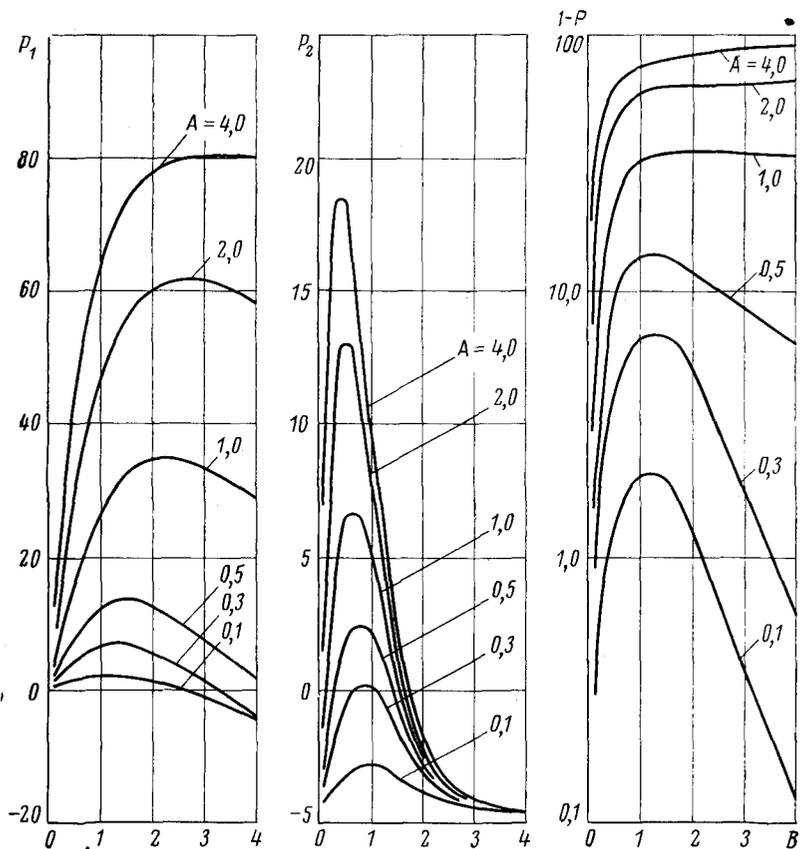
уменьшения ϵ_k , а именно — при исходном ϵ_p и его значении, уменьшенном по сравнению с исходным до реально достижимого.

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1 (за исключением того, что $\epsilon_p=0$), найдено, что систематическую погрешность анализа можно уменьшить от $\epsilon_{k(1)}=0,5\sigma_k$ до нуля ($\epsilon_{k(2)}=0$). Определить, до какого уровня за счет этого можно повысить достоверность заключений.

Решение: $A=(3 \cdot 0,022)/0,13=0,5$; $B=0,065/0,021=3,1$; для $\epsilon_{k(1)}=0,5\sigma_k$ с помощью рис. 23 находим $P_{1(1)}=0,5+3,6=4,1\%$; $P_{2(1)}=0$; $P_{(1)}=100-4,1=95,9\%$; для $\epsilon_{k(2)}=0$ с помощью рис. 19 находим $P_{1(2)}=2,8\%$; $P_{2(2)}=0$; $P_{(2)}=100-2,8=97,2\%$.

Итак, в данном случае за счет исключения систематической погрешности в результатах анализов можно уменьшить P_1 от 4,1% до 2,8% (P_2 при этом остается равным нулю). Общая вероятность получения достоверных заключений при этом возрастает от 95,9% до 97,2%.

РИС. 18. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 1 ($u_k=2$, $u_p=2$).



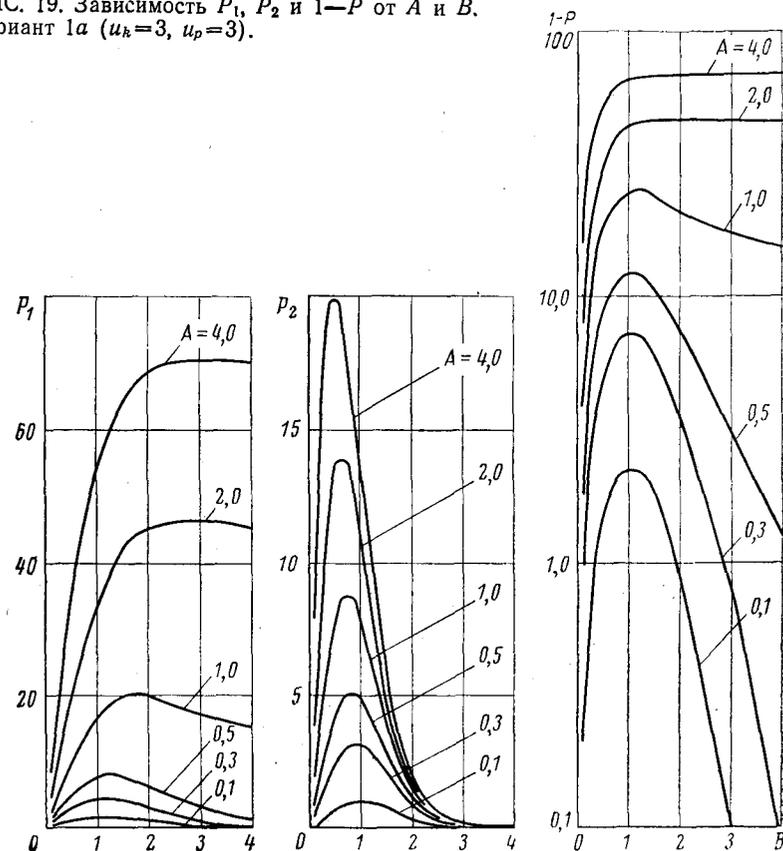
Задача 4. Задаться значениями u_k , σ_k , u_p , $\sigma_{p(1)}$ и $\sigma_{p(2)}$, ϵ_k , ϵ_p , 25.

Ход решения: определить A ; для значений $\sigma_{p(1)}$, определив B_1 , найти $P_{1(1)}$, $P_{2(1)}$ и $P_{(1)}$; для значений $\sigma_{p(2)}$, определив $B_{(2)}$, найти $P_{1(2)}$, $P_{2(2)}$ и $P_{(2)}$, пользуясь рис. 15—42. Если надо оценить P_1 , P_2 или P для ряда значений σ_p , т. е. $\sigma_p(1, 2, \dots, i)$, то удобно построить графики зависимостей P_1 , P_2 и P от σ_p , задавшись значениями σ_p , перекрывающимися возможным их диапазон, и непосредственно с графиков получить искомые P_1 , P_2 и P при разных промежуточных значениях σ_p .

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, найдено, что разброс контролируемых содержаний, характеризуемый значением σ_p , можно уменьшить с $\sigma_{p(1)}=0,021\%$ до $\sigma_{p(2)}=0,018\%$. Определить до какого уровня за счет этого можно повысить достоверность заключений.

Решение: $A=(3 \cdot 0,022)/0,13=0,5$; для $\sigma_{p(1)}$ значение $B=0,065/0,021=3,1$; по рис. 35 находим $P_{1(1)}=0,5+3,2=3,7\%$; $P_{2(1)}=$

РИС. 19. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 1а ($u_k=3$, $u_p=3$).



$=0,1\%$; $P_1=96,2\%$; для $\sigma_{p(2)}$ значение $B_{(2)}=0,065/0,018=3,6$; по рис. 35 находим $P_{1(2)}=0,3+2,3=2,6\%$; $P_{2(2)}=0$; $P_{(2)}=97,4\%$.

Следовательно, в данном случае за счет уменьшения разброса значений контролируемых содержаний можно снизить P_1 от $3,7\%$ до $2,6\%$, а P_2 — от $0,1\%$ до 0 . При этом P возрастает от $96,2\%$ до $97,4\%$.

Задача 5. Задаться значениями $u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \epsilon_k, \epsilon_{p(1)}$ и $\epsilon_{p(2)}$, 2δ .

Ход решения: определив A и B , пользуясь рис. 15—42, найти P_1, P_2 и P для ϵ_p , равных $0; 0,5\sigma_p$ и σ_p ; по найденным P_1, P_2 и P построить графически дополнительные зависимости P_1, P_2 и P от ϵ_p и затем снять с полученных графиков значения P_1, P_2 и P для $\epsilon_{p(1)}$ и $\epsilon_{p(2)}$. В частных случаях, когда $\epsilon_{p(1)}$ и $\epsilon_{p(2)}$ совпадают со значениями ϵ_p , равными $0; 0,5\sigma_p$ и σ_p , определить P_1, P_2 и P при изменении ϵ_p от $\epsilon_{p(1)}$ до $\epsilon_{p(2)}$ можно непосредственно, без построения дополнительных графиков.

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, найдено, что смещение центра группирования контролируе-

мых содержаний относительно середины поля допуска можно уменьшить с $\epsilon_{p(1)}=0,5\sigma_p$ до нуля ($\epsilon_{p(2)}=0$). Определить, до какого уровня можно за счет этого повысить достоверность заключений.

Решение: $A=(3 \cdot 0,022)/0,13=0,5$; $B=0,065/0,021=3,1$ для $\epsilon_{p(1)}=0,5\sigma_p$ с помощью рис. 35 находим $P_{1(1)}=0,5+3,2=3,7\%$; $P_{2(1)}=0,1\%$; $P_{(1)}=96,2\%$; для $\epsilon_{p(2)}=0$ с помощью рис. 19 находим $P_{1(2)}=2,8\%$; $P_{2(2)}=0$; $P_{(2)}=97,2\%$.

Итак, в данном случае, устранив смещение центра группирования контролируемых содержаний относительно середины поля допуска, можно уменьшить P_1 от $3,7\%$ до $2,8\%$, а P_2 от $0,1\%$ до нуля. При этом P возрастает от $96,2\%$ до $97,2\%$.

Задача 6. Задаться значениями $u_k, \sigma_k, u_p, \sigma_p, \epsilon_k, \epsilon_p, 2\delta_{(1)}$ и $2\delta_{(2)}$.

Ход решения: для значения $2\delta_1$, определив $A_{(1)}$ и $B_{(1)}$, найти значения $P_{1(1)}, P_{2(1)}$ и $P_{(1)}$, пользуясь рис. 15—42; для значений $2\delta_{(2)}$, определив A_2 и B_2 , найти $P_{1(2)}, P_{2(2)}$ и $P_{(2)}$, пользуясь теми же рисунками. Если необходимо оценить P_1, P_2 и P для ряда значений 2δ , т. е. $2\delta (1, 2, \dots, i)$, то удобно построить графики их зависимо-

РИС. 20. Зависимость P_1, P_2 и $1-P$ от A и B .
Вариант 1а ($u_k=3, u_p=2$).

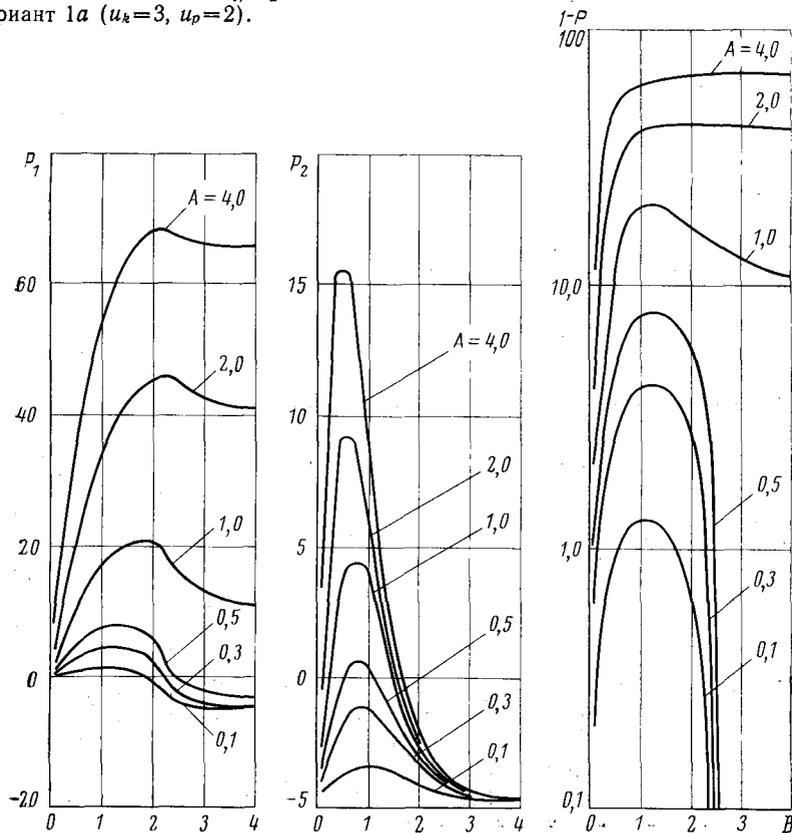
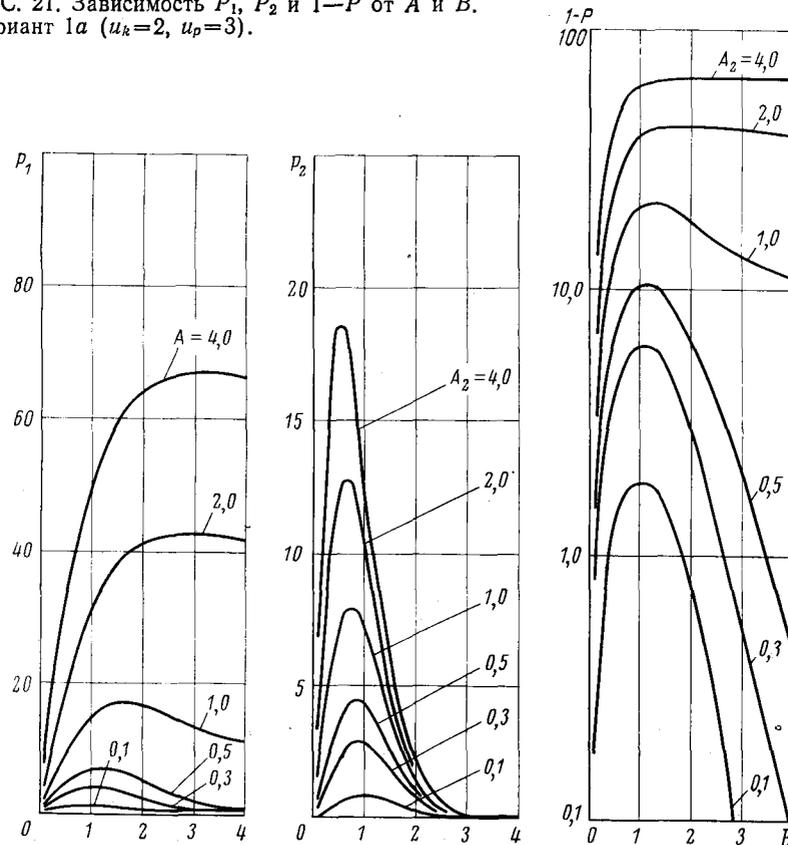


РИС. 21. Зависимость P_1, P_2 и $1-P$ от A и B .
Вариант 1а ($u_k=2, u_p=3$).



сти от 2δ , задавшись значениями 2δ , перекрывающими приемлемый их интервал, и непосредственно с графиков получить искомые P_1 , P_2 и P при разных промежуточных значениях 2δ .

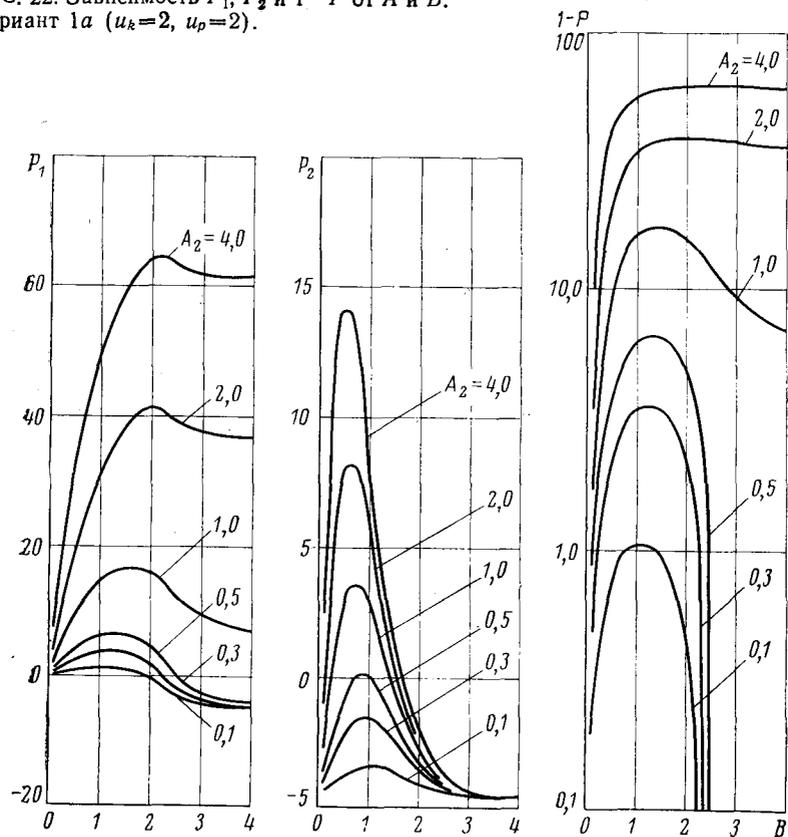
Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, найдено, что допуск можно увеличить от $2\delta_{(1)}=0,13\%$ до $2\delta_{(2)}=0,15\%$. Определить, до какого уровня за счет этого повысится достоверность заключений.

Решение: для $2\delta_{(1)}$ значения $A_1=(3 \cdot 0,022)/0,13=0,5$; $B=0,065/0,021=3,1$; по рис. 35 находим $P_{1(1)}=0,5+3,2=3,7\%$; $P_{2(1)}=0,1\%$; $P_{(1)}=96,2\%$; для $2\delta_{(2)}$ значения $A_{(2)}=(3 \cdot 0,022)/0,15=0,44$; $B_{(2)}=0,075/0,021=3,6$; по рис. 35 находим $P_{1(2)}=0,2+1,6=1,8\%$; $P_{2(2)}=0$; $P_{(2)}=100-1,8=98,2\%$.

Итак, в данном случае, увеличив допуск, можно снизить P_1 с $3,7\%$ до $1,8\%$, P_2 — с $0,1\%$ до нуля. При этом P возрастает от $96,2\%$ до $98,2\%$.

Задача 7. Задасться значениями P_1 (или P_2 , или P), u_k , u_p , σ_p , ϵ_k , ϵ_p , 2δ .

РИС. 22. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 1а ($u_k=2$, $u_p=2$).

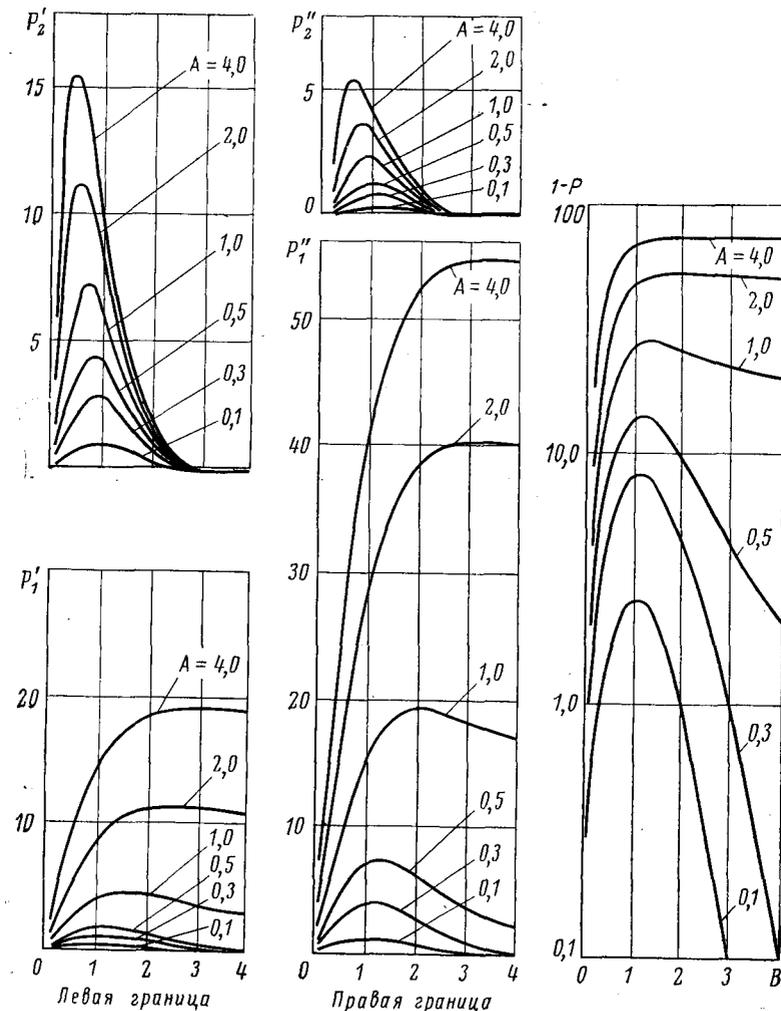


Ход решения: определив B , найти A для данного B и заданных P_1 (или P_2 , или P) по рис. 15—42; затем определить σ_k по формуле $\sigma_k=A2\delta/u_k$.

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, при заданной достоверности заключений, характеризуемой $P=95\%$, надо найти предел допустимой случайной погрешности результатов анализа.

Решение (на примере, когда задано P): $B=0,065/0,021=3,1$; для $P=0,95$ и найденного $B=3$, по рис. 35 находим, что $A=0,58$; $\sigma_k=A2\delta/u_k=(0,58 \cdot 0,13)/3=0,025$ (%).

РИС. 23. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\epsilon_k=0,5$, $u_k=3$, $u_p=3$).

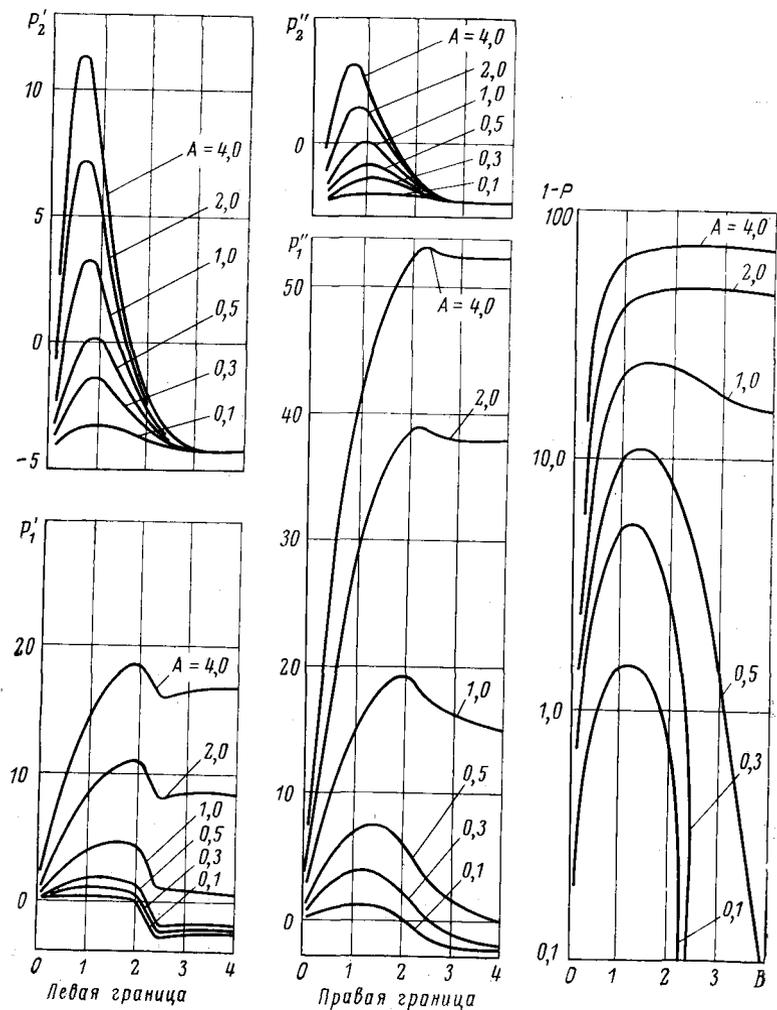


Следовательно, в рассматриваемых условиях случайная погрешность результатов анализов σ_k может быть допущена не более 0,025%. При необходимости по найденным A и B находят соответствующие им P_1 и P_2 , которые могут быть введены в дальнейшие расчеты.

Задача 8. Задаться значениями P_1 (или P_2 , или P), u_k , σ_k , u_p , σ_p , $\varepsilon_p=0$ и 2б.

Ход решения: определив A и B , найти значения P_1 (или P_2 или P), пользуясь рис. 15—34 для значений ε_k , равных 0; $0,5\sigma$, σ_k и $2\sigma_k$; затем, построив графически дополнительные зависимости

РИС. 24. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k=0,5\sigma_k$, $u_k=3$, $u_p=2$).

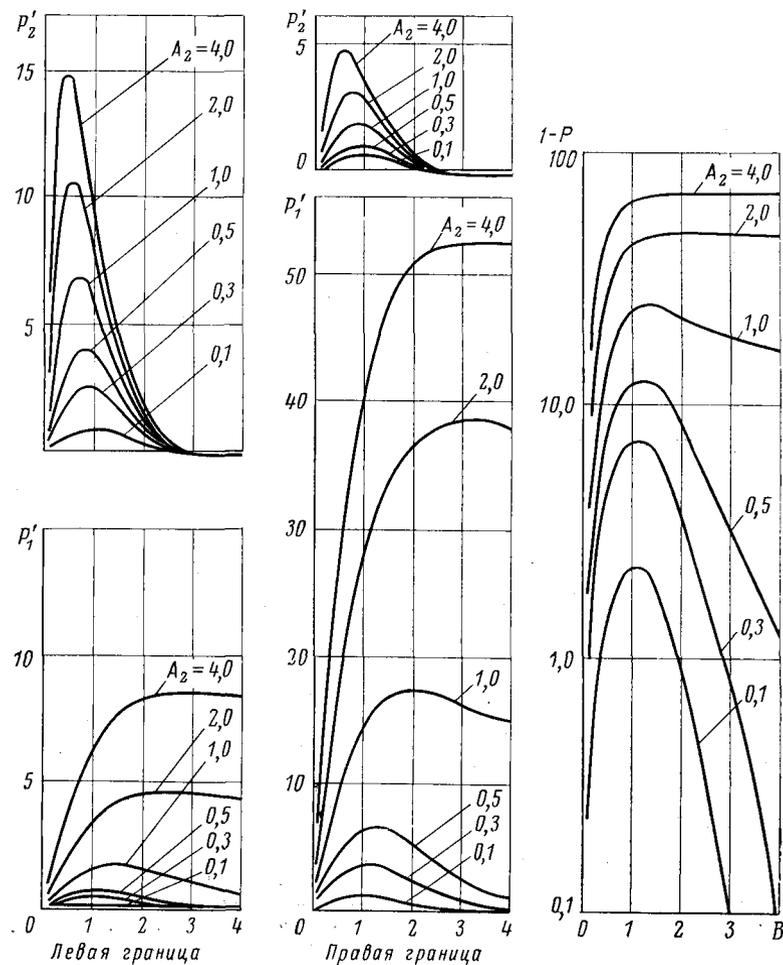


P_1 (или P_2 , или P) от ε_k , снять с них значения ε_k при заданных P_1 (или P_2 , или P). В частных случаях, когда заданные значения P_1 , P_2 , P совпадают с одним из тех, которое соответствует ε_k , равной 0; $0,5\sigma_k$, σ_k и $2\sigma_k$, определить ε_k можно непосредственно, без построения дополнительного графика.

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1 (за исключением того, что $\varepsilon_p=0$), при заданной достоверности заключений, характеризуемой $P=95\%$, надо найти предел систематической погрешности ε_k данных анализа.

Решение: $A = (3 \cdot 0,022) / 0,13 = 0,5$; $B = 0,065 / 0,021 = 3,1$; по найденным A и B , пользуясь графиками, находим значение P при

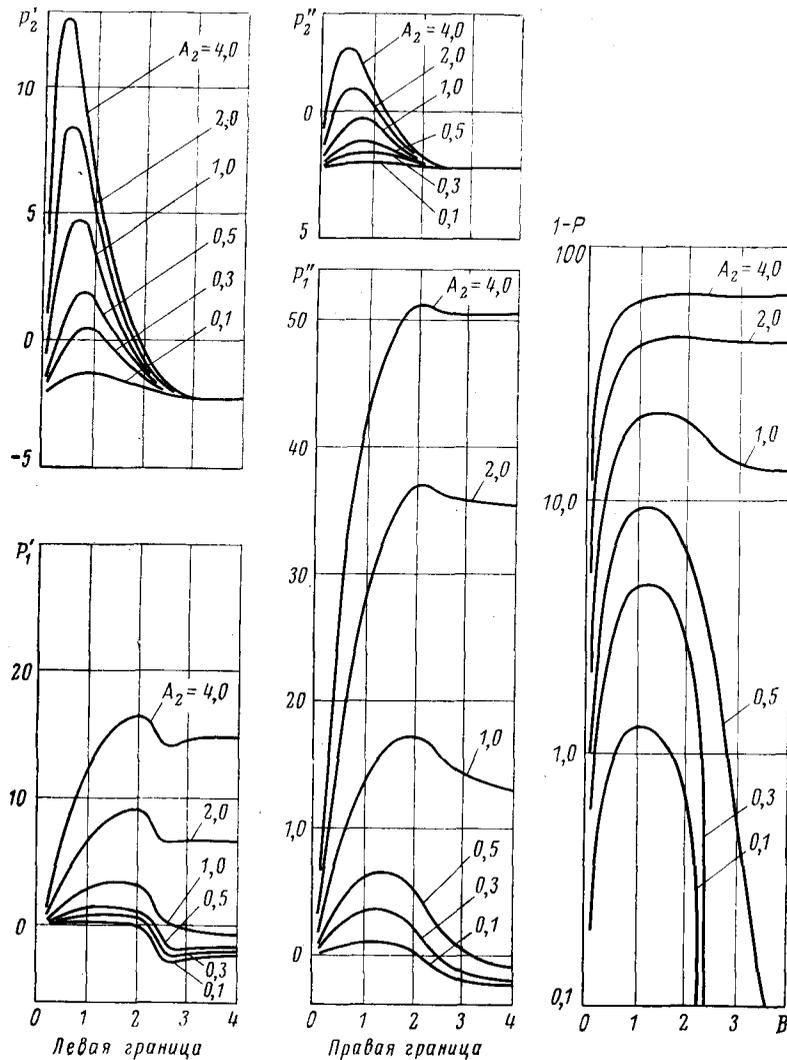
РИС. 25. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k=0,5\sigma_k$, $u_k=2$, $u_p=3$).



$\varepsilon_k=0$ (рис. 19), $\varepsilon_k=0,5\sigma_k$ (рис. 23), $\varepsilon_k=\sigma_k$ (рис. 27) и $\varepsilon_k=2\sigma_k$ (рис. 31); получаем $P=97,2; 96,3; 92,6; 77\%$, соответственно; строим дополнительный график зависимости P от ε_k и с его помощью находим ε_k при заданной $P=95\%$, оно составляет $0,7\sigma_k$.

Следовательно, в рассматриваемых условиях систематическая погрешность результатов анализа ε_k может быть допущена не более $0,7\sigma_k$. Расчеты по заданным P_1 или P_2 выполняются аналогично.

РИС. 26. Зависимость P_1, P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k=0,5\sigma_k, u_k=2, u_p=2$).

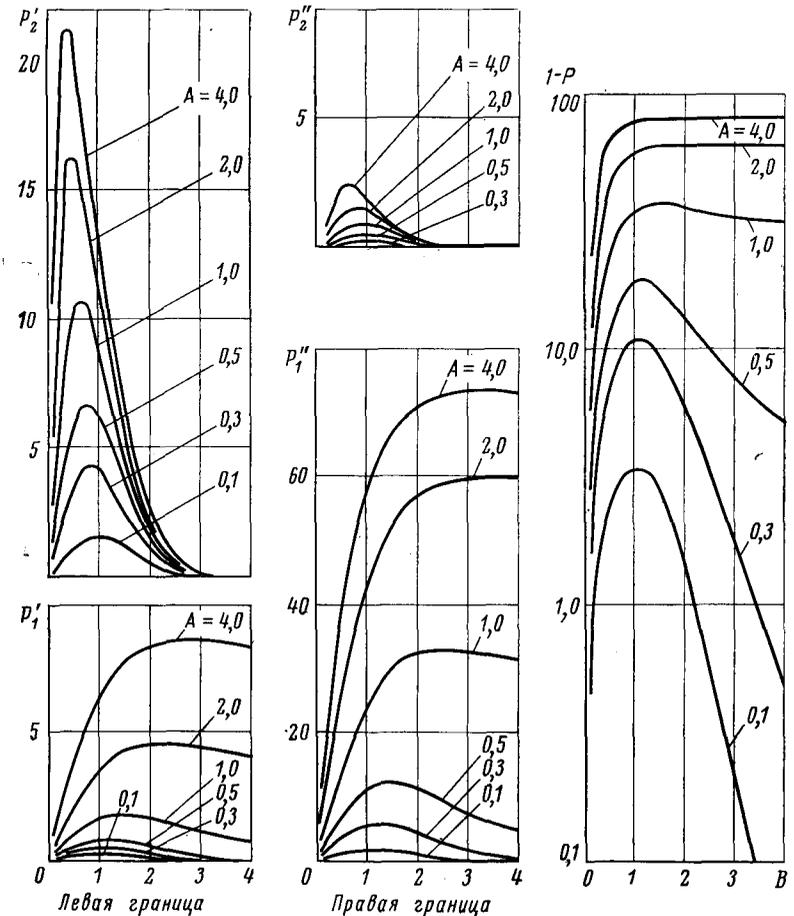


Задача 9. Задаться значениями P_1 (или P_2 , или P) $u_k, \sigma_k, u_p, \varepsilon_k, \varepsilon_p, 2\delta$.

Ход решения: определив A , найти B для заданной P_1 (или P_2 , или P) по рис. 15—42. Так как кривые на этих графиках имеют экстремум, то снимают два значения B и выбирают большее (схема приведена на рис. 43). Выбор большего значения B обусловлен тем, что меньшие значения этой величины, лежащие слева от экстремума, характерны для неудовлетворительно настроенного процесса, при котором практически вся продукция является браком. Далее следует определить σ_p по формуле $\sigma_p = \delta/B$.

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, при заданной достоверности заключений, характеризующей

РИС. 27. Зависимость P_1, P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k=\sigma_k; u_k=3; u_p=3$).



$P=95\%$, надо найти предел значений σ_p , с помощью которого можно оценить разброс контролируемых содержаний.

Решение: $A = (3 \cdot 0,022)/0,13 = 0,5$; для найденного A , при заданной P , находим, пользуясь рис. 35, что $B=2,7$; $\sigma_p = 0,065/2,7 = 0,024\%$.

Расчеты по заданным P_1 или P_2 выполняют аналогично.

Задача 10. Задаться значениями P_1 (или P_2 , или P), u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , δ .

Ход решения: определив A и B , найти значения P_1 (или P_2 , или P) при ε_p , равном 0 ; $0,5\sigma_p$ и σ_p , пользуясь рис. 15—42; затем, построив дополнительные зависимости P_1 (или P_2 , или P) от ε_p , снять с полученного графика значение ε_p для заданной P_1 (или P_2 , или P). В частных случаях, когда заданное значение P_1 (или P_2 , или P) совпадает с одним из тех, которые соответствуют ε_p ,

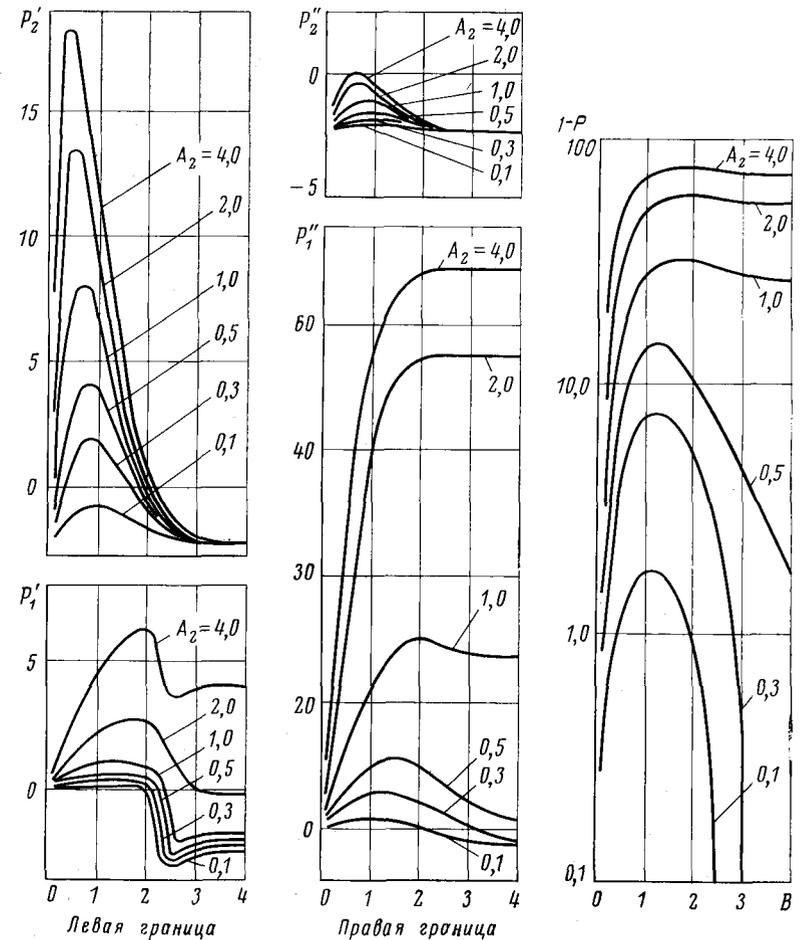
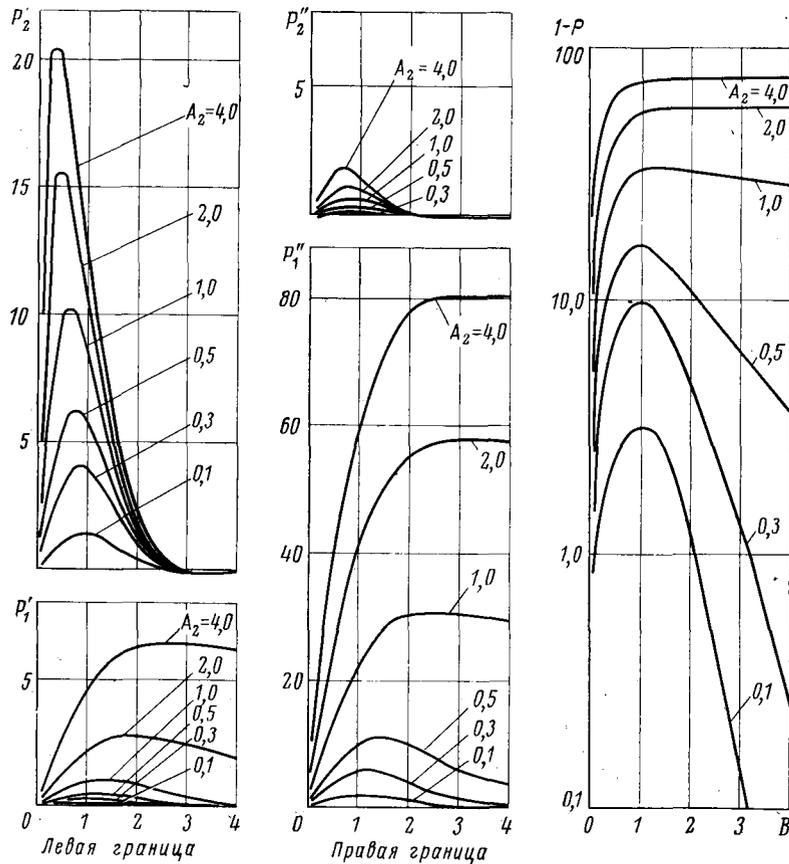
равному 0 ; $0,5\sigma_p$ и σ_p , определить ε_p можно непосредственно, без построения дополнительного графика.

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, при заданной достоверности заключений, характеризуемой $P=95\%$, надо найти верхний предел допустимого смещения центра группирования контролируемых содержаний относительно середины поля допуска.

Решение: $A = (3 \cdot 0,022)/0,13 = 0,5\%$; $B = 0,065/0,021 = 3,1$; по найденным A и B , пользуясь графиками, находим P при $\varepsilon_p = 0$ (рис. 19), $\varepsilon_p = 0,5\sigma_p$ (рис. 35) и $\varepsilon_p = \sigma_p$ (рис. 39), получаем $P=97,2$; $96,5$ и $93,4\%$, соответственно; строим дополнительный график зависи-

РИС. 29. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k = \sigma_k$; $u_k = 2$; $u_p = 3$).

РИС. 28. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k = \sigma_k$; $u_k = 3$; $u_p = 2$).



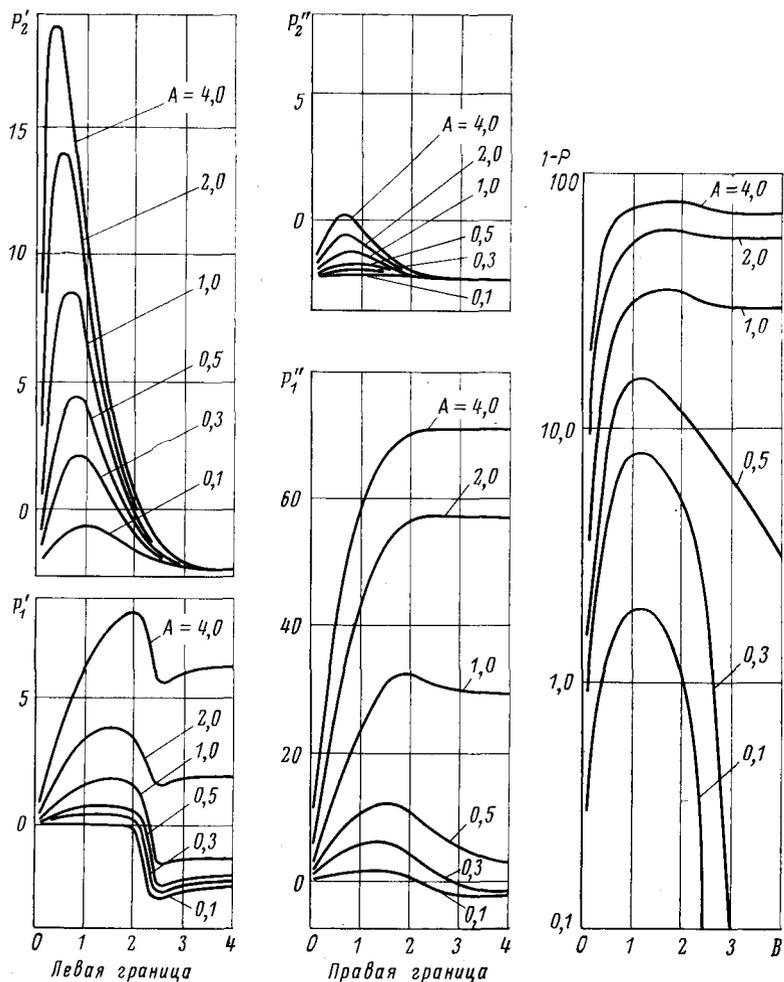
мости P от ε_p и с его помощью находим ε_p при заданной $P=95\%$ — $\varepsilon_p=0,8 \sigma_p$.

Следовательно, в рассматриваемых условиях допустимое смещение центра группирования контролируемых содержаний составляет не более $0,8 \sigma_p$. Расчеты по заданным P_1 или P_2 выполняются аналогично.

Задача 11. Задаться значениями P_1 (или P_2 , или P), u_k , σ_k , u_p , σ_p , ε_k , ε_p .

Ход решения: найти ряд значений A ($A_{(1)}, A_{(2)}, \dots, A_{(i)}$) и B ($B_{(1)}, B_{(2)}, \dots, B_{(i)}$) по заданной P_1 (или P_2 или P), пользуясь рис. 15—

РИС. 30. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k=\sigma_k$; $u_k=2$; $u_p=2$).



42 (для данного A берут большие значения B); определить δ для каждой пары значений A и B по формулам

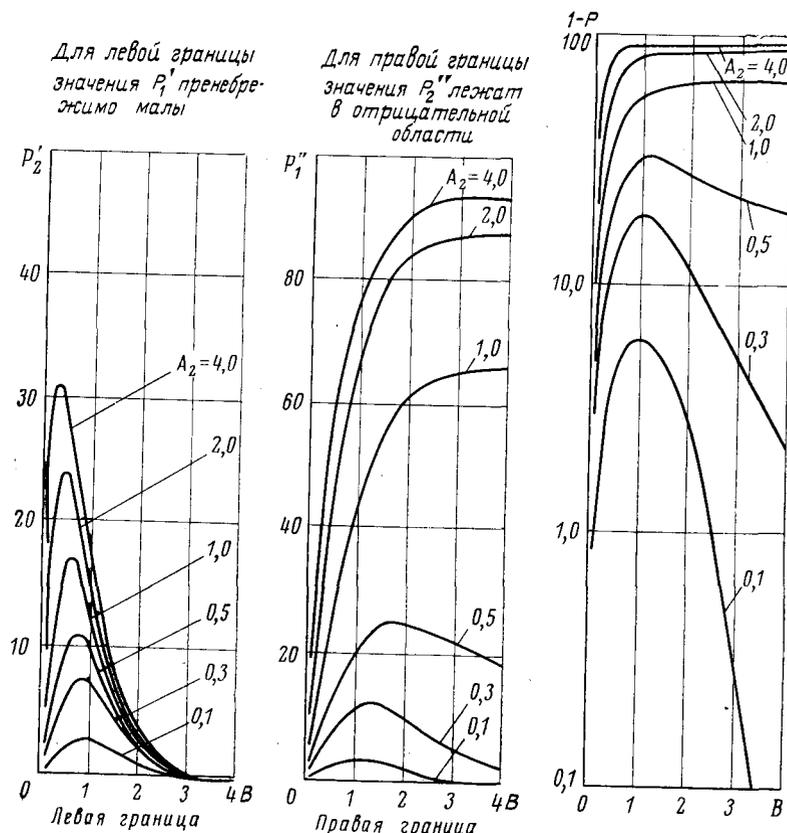
$$\delta_{(1)} = \frac{u_k \sigma_k}{2A_{(1)}}; \quad \delta_{(2)} = \frac{u_k \sigma_k}{2A_{(2)}}; \dots; \quad \delta_{(i)} = \frac{u_k \sigma_k}{2A_{(i)}}$$

а также σ_p для каждой пары значений A и B по формулам

$$\sigma_{p(1)} = \frac{\delta_{(1)}}{B_{(1)}}; \quad \sigma_{p(2)} = \frac{\delta_{(2)}}{B_{(2)}}; \dots; \quad \sigma_{p(i)} = \frac{\delta_{(i)}}{B_{(i)}}$$

затем построив дополнительные графики зависимости δ от σ_p , снять с полученных графиков значение δ , соответствующее зна-

РИС. 31. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\varepsilon_k=2\sigma_k$; $u_k=3$; $u_p=3$).

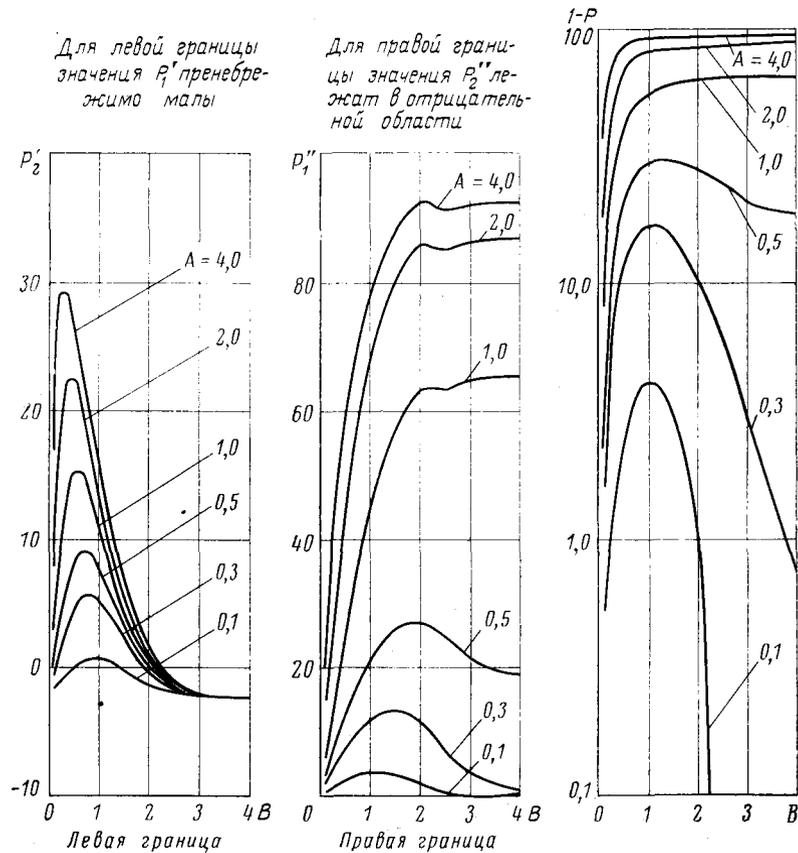


чению σ_p , заданному по условиям задачи, после чего определить поле допуска, удвоив найденное значение δ .

Пусть для условий, аналогичных описанным в примере к задаче 1, при заданной достоверности заключений, характеризуемой $P=95\%$, надо найти приемлемое минимальное значение допуска на содержание.

Решение: по рис. 35 находим три пары значений A и B по заданной P : $A_{(1)}=0,3$; $B_{(1)}=2,0$; $A_{(2)}=0,5$; $B_{(2)}=2,7$; $A_{(3)}=0,6$; $B_{(3)}=3,1$; далее находим $\delta_{(1)}=(3 \cdot 0,022)/(2 \cdot 0,3)=0,11\%$, $\delta_{(2)}=(3 \cdot 0,022)/(2 \cdot 0,5)=0,07\%$, $\delta_{(3)}=(3 \cdot 0,022)/(2 \cdot 0,6)=0,06\%$, затем $\sigma_{p(1)}=0,11/2,0=0,06\%$, $\sigma_{p(2)}=0,07/2,7=0,02\%$, $\sigma_{p(3)}=0,06/3,1=0,02\%$, строим дополнительный график зависимости $\delta=f(\sigma_p)$ и по заданному значению $\sigma_p=0,021\%$ находим, что $\delta=0,062\%$, откуда поле допуска $2\delta=0,124\%$.

РИС. 32. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\epsilon_k=2 \sigma_k$; $u_k=3$; $u_p=2$).

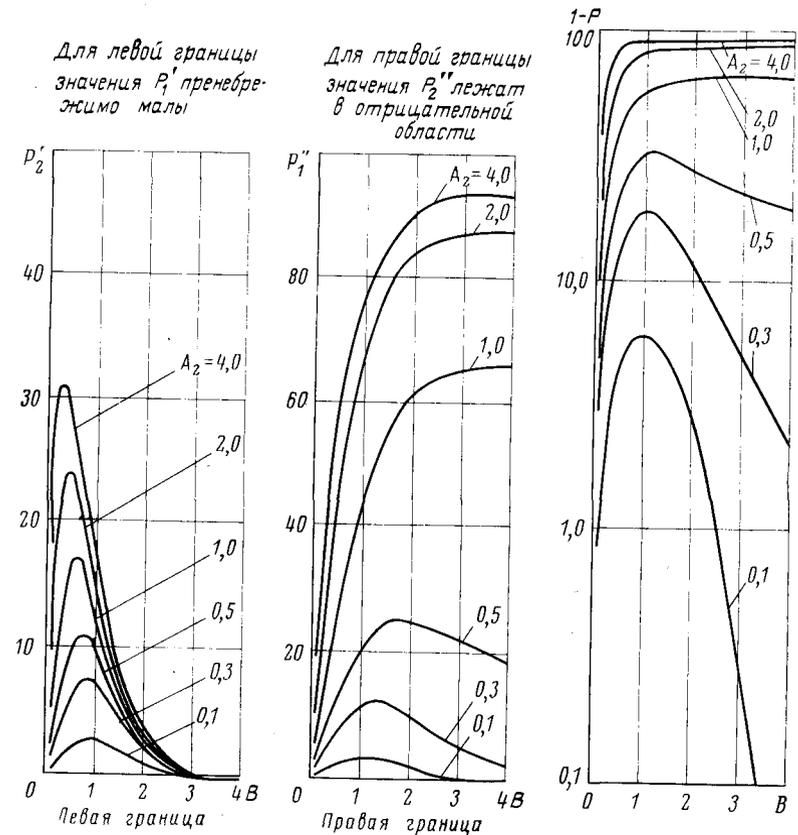


Следовательно, в рассматриваемых условиях приемлемое минимальное значение допуска составляет $0,124\%$. Дальнейшее его уменьшение приведет к снижению достоверности заключений по сравнению с заданной.

Расчеты по заданным P_1 или P_2 выполняют аналогично.

Если допуск является односторонним, т. е. задан в виде предела содержания «не более ...» или «не менее ...», то расчеты аналогичны приведенным для двустороннего допуска. Вторую границу в этом случае выбирают лишь для расчетов, условно, чтобы иметь возможность определить коэффициенты A и B , которые нужны для

РИС. 33. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\epsilon_k=2 \sigma_k$; $u_k=2$; $u_p=3$).



нахождения P_1 , P_2 и P . Координата этой границы может быть произвольной, так как значения P_1 , P_2 и P для нормируемой границы не зависят от положения второй, условной. По найденным A и B , пользуясь теми же графиками, что и для двустороннего допуска, определяют P'_1 , P'_2 (если допуск — в виде предела «не менее...») и P''_1 , P''_2 (если в виде предела — «не более...»). Значение P при этом определяют в первом случае — как разность $1 - (P'_1 + P'_2)$, и во втором — как $1 - (P''_1 + P''_2)$.

РИС. 34. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 2 ($\epsilon_k=2\sigma_k$; $u_k=2$; $u_p=2$).

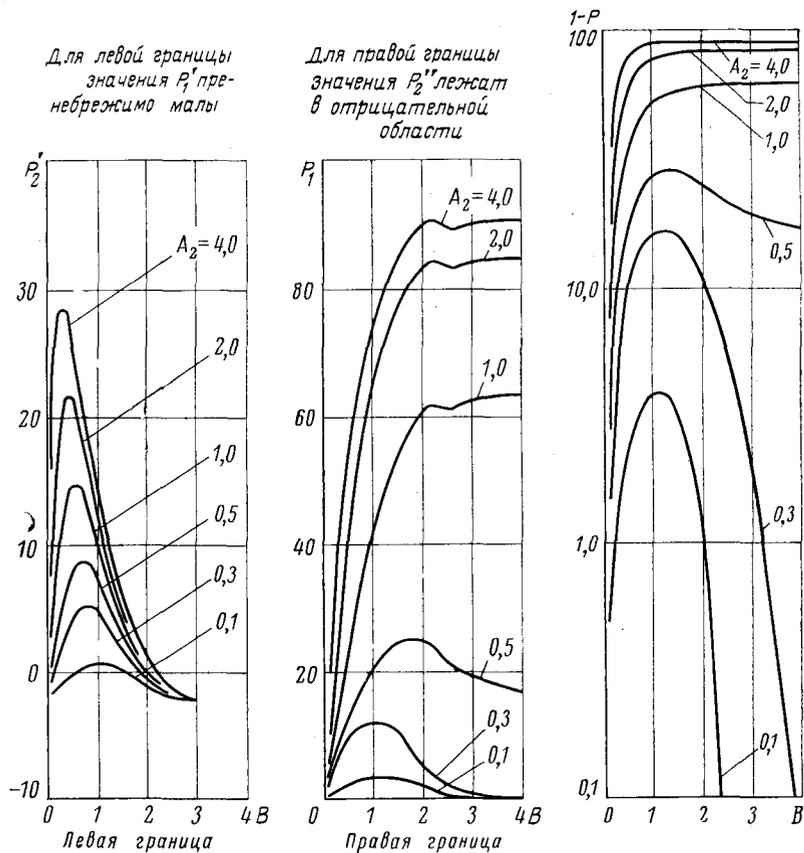


РИС. 35. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p=0,5\sigma_p$; $u_k=3$; $u_p=3$).

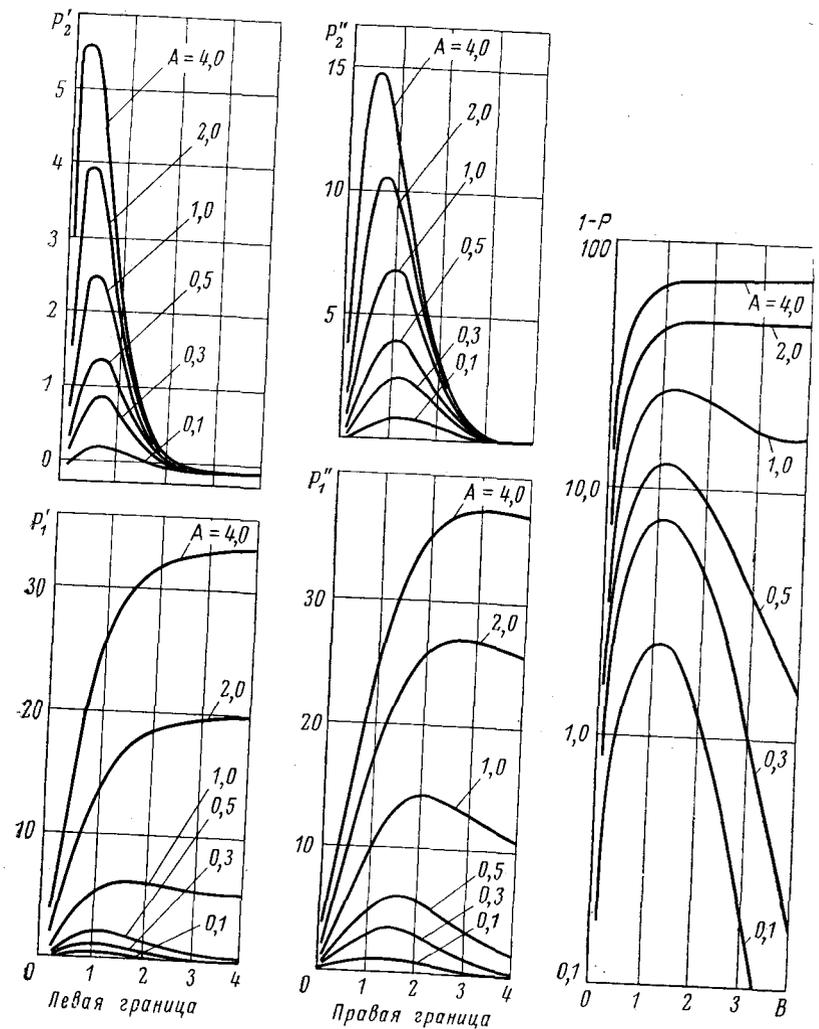


РИС. 36. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p=0,5$; σ_p ; $\mu_k=3$; $\mu_p=2$).

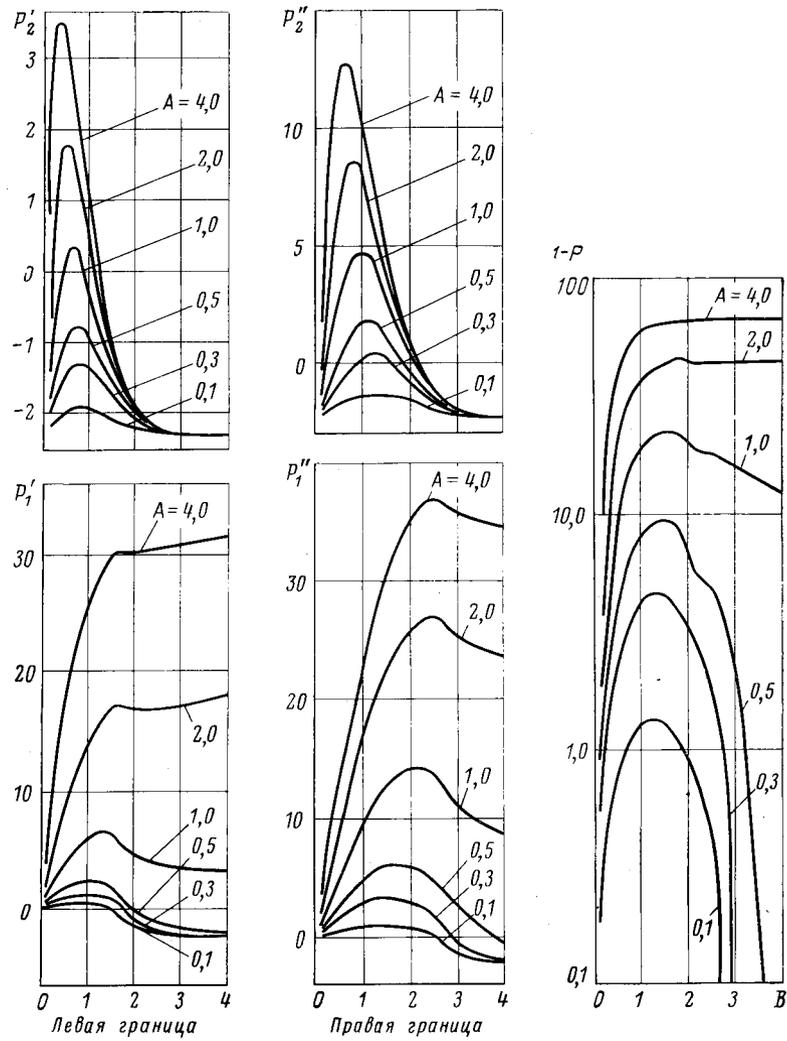


РИС. 37. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p=0,5$; σ_p ; $\mu_k=2$; $\mu_p=3$).

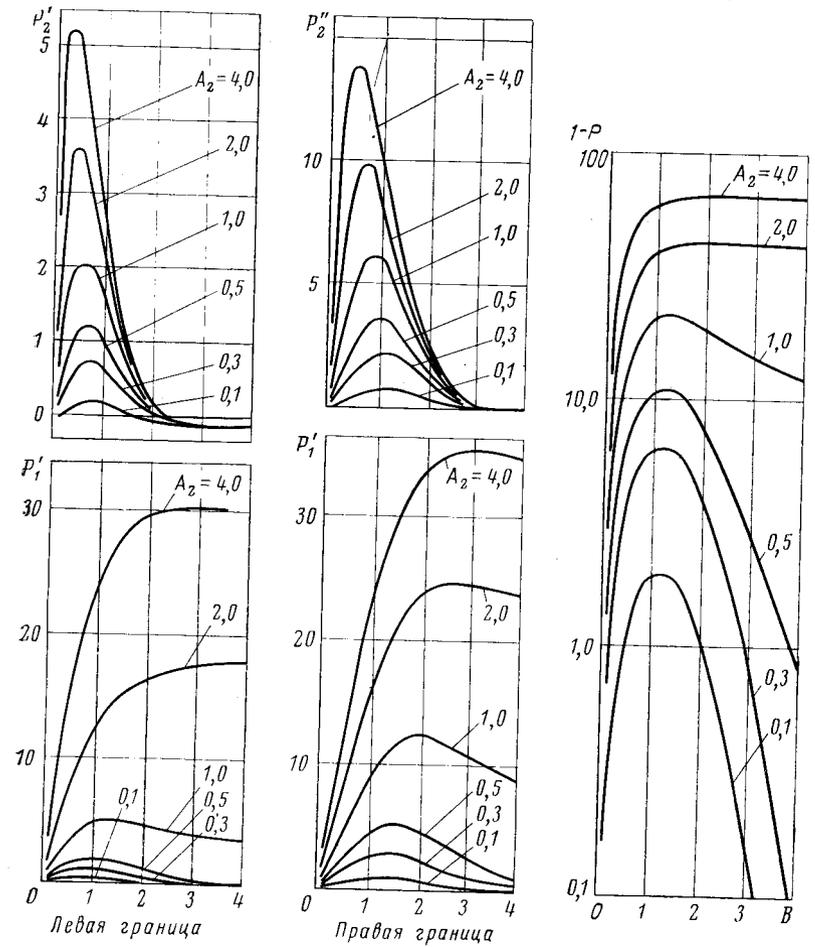


РИС. 38. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p=0,5 \sigma_p$; $u_k=2$; $u_p=2$).

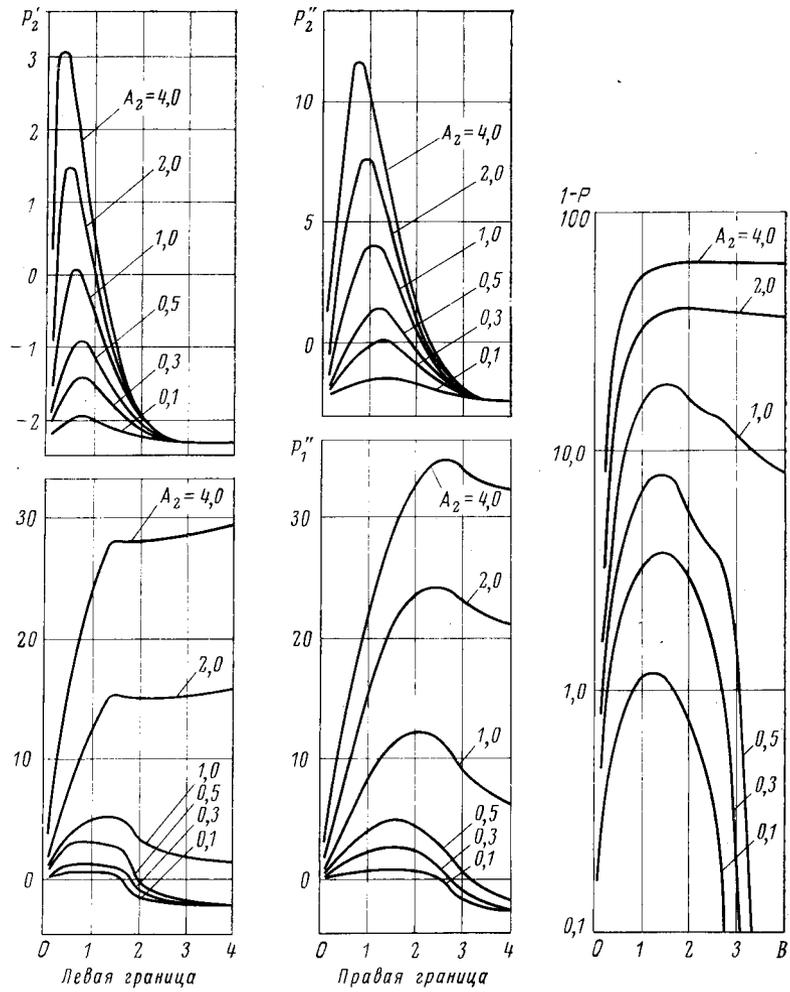


РИС. 39. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p=\sigma_p$; $u_k=3$; $u_p=3$).

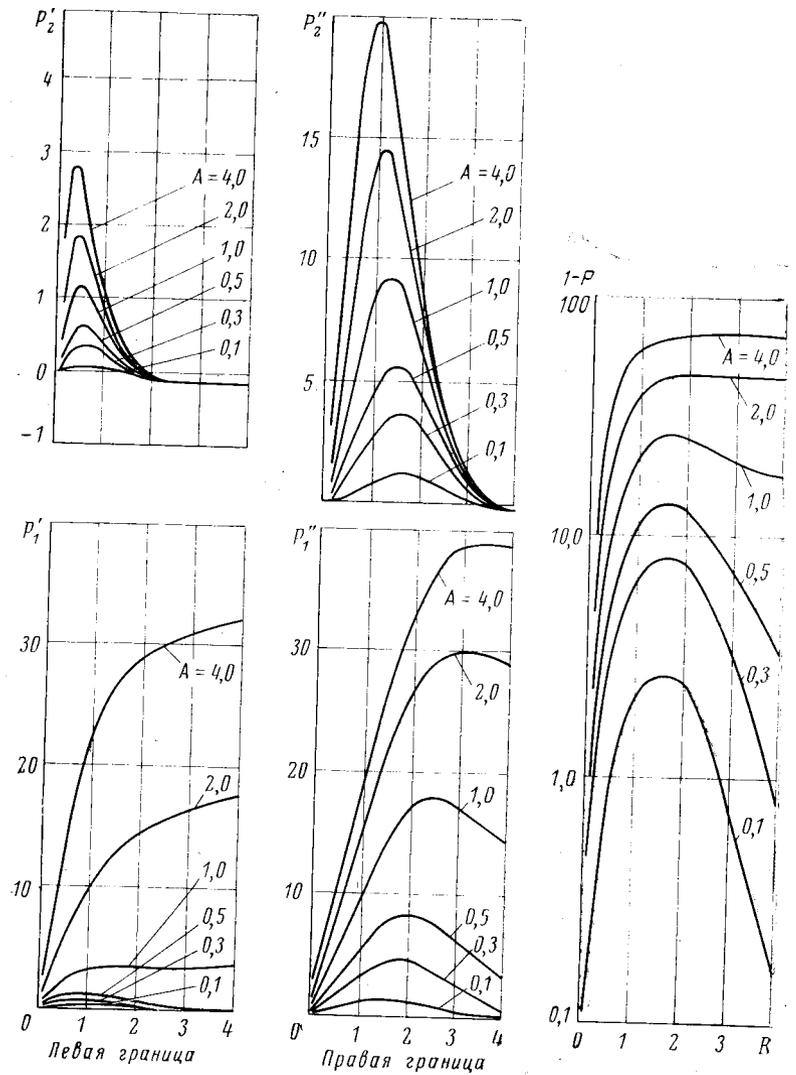


РИС. 40. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p = \sigma_p$; $u_k = 3$; $u_p = 2$).

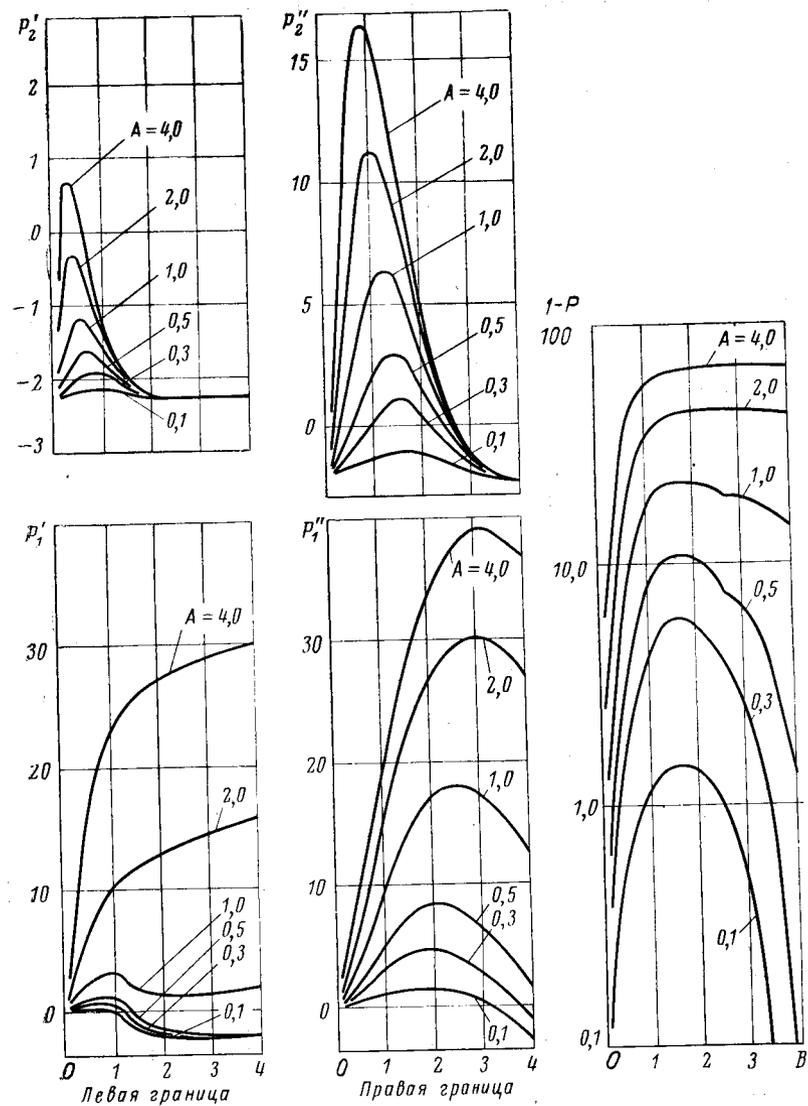
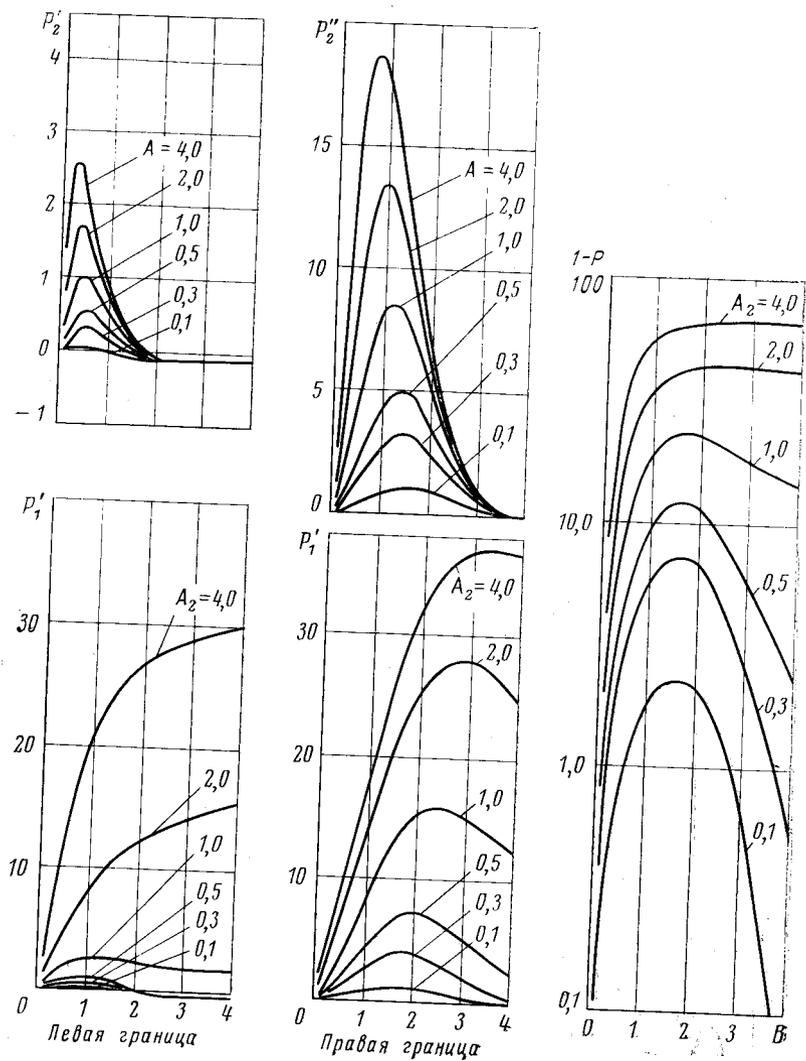


РИС. 41. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p = \sigma_p$; $u_k = 2$; $u_p = 3$).



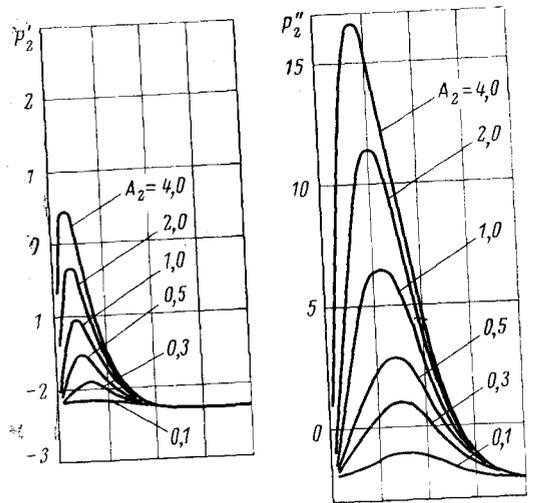


РИС. 42. Зависимость P_1 , P_2 и $1-P$ от A и B . Вариант 3 ($\epsilon_p = \sigma_p$; $u_k = 2$; $u_p = 2$).

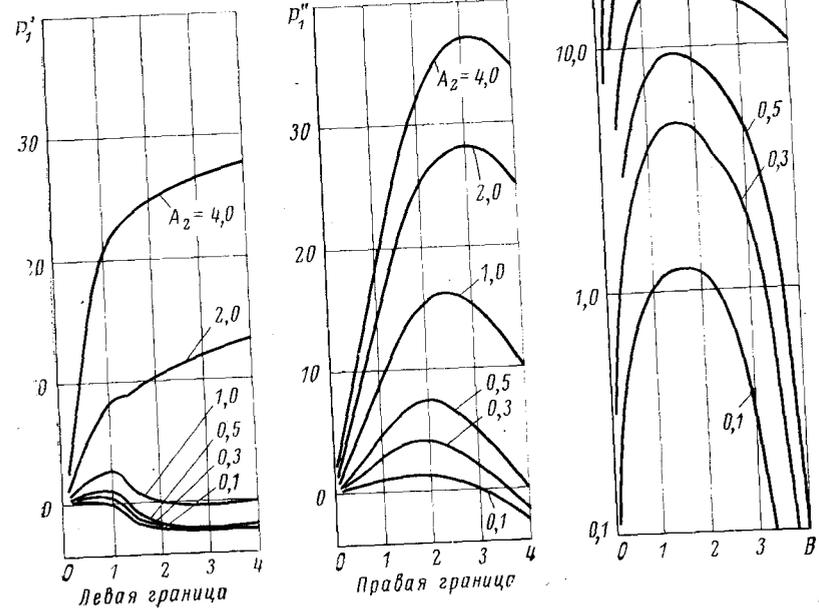


РИС. 43. Зависимость между P_2 и B для данного A .

ОЦЕНКИ В ОТСУТСТВИЕ НОРМАТИВА НА СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТА

Заключения о качестве (состоянии) веществ и сред могут быть сделаны путем сопоставления данных о содержании компонента в некотором веществе не только с нормативом, но и с данными, которые характерны для аналогичных веществ, изготовленных в других условиях, или с данными, описывающими изменение содержания в веществе (среде) с течением времени. Так, если на экспорт предлагается продукт (например, реактив, чистый металл, химико-фармацевтический препарат), критерием качества которого является чистота, то обычно надо определить, будет ли этот продукт в состоянии конкурировать с предлагаемыми другими поставщиками. Для этого важно сравнить данные о чистоте «своего» и других продуктов. Если подобные данные получены в разных лабораториях, или разными методами, или в разное время (или при сочетании подобных обстоятельств), то решение задачи может быть осложнено вследствие причин, вызывающих несопоставимость данных. Другой пример: некоторый продукт, характеристикой качества которого служит содержание того или иного компонента, предстоит аттестовать на Знак качества. Для этого необходимо сопоставить данные о содержании компонента в аттестуемом и лучших аналогичных продуктах из числа выпускаемых или подготавливаемых к выпуску. Ориентации на данные проспектов или каталогов может оказаться недостаточно: понадобится сопоставить данные специально выполненных анализов. Для оценивания, контроля и регулирования состояния окружающей среды (в целом или регионов) важно знать, как изменяется содержание ее компонентов по сравнению с исходным, — до начала интенсивного загрязнения. Информация о содержании, характерном для исходного состояния, получается по результатам анализов, выполненных несколько лет тому назад, или в «чистых» регионах в настоящее время, а о загрязнениях — по результатам анализов, выполненных в последние годы и в других загрязненных регионах.

Во всех подобных случаях заключения основаны не на сопоставлении с заданным нормативом, а на сравнении двух оценок, каждая из которых не свободна, в принципе, от погрешности (норматив же, подчеркнем еще раз, есть не измеряемая каждый раз, а заданная величина). От описанных ситуаций следует отличать сравнение результатов разных анализов вещества заведомо одного и того же состава, например анализов одной и той же пробы в лабораториях поставщика и потребителя. Последнее — особая задача, решаемая известными приемами [28, 36, 47, 48].

Иногда необходимо сравнить распределения содержаний. (Законы, описывающие такие распределения, и их параметры могут

быть определены лишь с ограниченной достоверностью из-за погрешностей результатов анализа или малости выборки). Примером задачи такого рода может служить сравнение уровня и разброса показателя качества — содержания компонента в двух (или более) множествах партий вещества, изготовленных разными предприятиями. Первая часть такой задачи — сравнение средних для каждого множества содержаний (общих средних) — аналогична сравнению средних в двух веществах (частных средних). Разница состоит в том, что случайная погрешность общего среднего уменьшена по сравнению с ее значением для частного среднего в \sqrt{m} раз (для нормального закона распределения), где m — число партий. Вторая часть — сравнение разброса (рассеяния) содержаний — решается методом дисперсионного анализа [28, 36, 48] с выделением из общей дисперсии ее составляющих, обусловленных вариацией самих содержаний и погрешностей анализа. В дальнейшем указанная задача не рассматривается.

6.1. ОСНОВНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Ниже рассмотрены основные зависимости, важные для решения типовых задач. При этом принято во внимание, что измеряемая величина — содержание компонента, хотя и может варьировать, но обычно нужна ее оценка в некоторый момент (период). Учитывая это, можно говорить о постоянстве измеряемой величины, точнее — о ее фиксированном значении, в момент (период) отбора пробы на анализ. При сопоставлениях двух или более веществ, состояний среды в разное время и т. п. заключения должны содержать ответы на вопросы типа: «Имеется ли (отсутствует ли) некоторый компонент в каждом из сравниваемых веществ или только в одном из них, и в каком?», — при использовании данных качественного анализа, или: «Больше (меньше, равно) ли содержание компонента в одном веществе, чем в другом (или в одном веществе в разное время) и насколько?» — при использовании данных количественного анализа. Аргументы, определяющие требования к достоверности заключений в рассматриваемом случае — те же, что и при изучении состава веществ (см. разд. 3.1).

При сопоставлении, основанном на данных качественного анализа, в его тривиальных вариантах, когда вероятность получить правильный результат определения близка к единице, достоверность заключений также близка к единице. В специальных случаях, например при качественном анализе вблизи предела обнаружения, когда указанная вероятность уменьшается, достоверность заключения должна быть оценена с учетом этого обстоятельства.

Пример 1. Надо решить, лучше ли вещество A по сравнению с веществом B . Критерий качества — отсутствие некоторой вредной малой примеси. Анализ обоих веществ выполнен в одной и той же лаборатории одним и тем же методом, для которого известно, что он, в условиях данной лаборатории, обеспечивает вероятность получения правильного результата не менее 0,80. Найдено, что в веществе A этой примеси не обнаружено, вероятность того, что этот вывод справедлив

$P(A)=0,80$. Найдено также, что в веществе B она имеется, вероятность этого $P(B)$ — та же. Какова достоверность вывода о том, что вещество A лучше вещества B ?

Искомую достоверность следует характеризовать вероятностью получить правильный вывод, исходя из двух частных суждений: об отсутствии примеси в веществе A и ее наличии в веществе B . Получение такого вывода — событие, являющееся результатом реализации двух совместных независимых событий: получения данных анализа вещества A и данных анализа вещества B . (Совместные события — такие, которые могут появиться вместе, в нашем случае — получение данных анализов и вещества A , и вещества B . События называют независимыми, если появление одного из них не меняет вероятности появления другого; в нашем случае тот или иной результат анализа вещества A не меняет результата анализа вещества B). С учетом изложенного вероятность правильно оценить качество и вещества A , и вещества B (вероятность совместного появления двух событий) составляет: $P(AB)=P(A) \cdot P(B)=0,80 \cdot 0,80=0,64$. Вероятность противоположного события — неправильно оценить, какое из двух веществ лучше, составляет: $1-P=0,36$. Значение $1-P$ определяется суммой трех вероятностей, определенные каждой из которых может представлять самостоятельный интерес.

1. Вероятностью ошибочного результата анализа вещества A при верном результате анализа вещества B : $(1-P)(AB) \cdot P(B)=0,20 \cdot 0,80=0,16$;
2. Вероятностью ошибочного результата анализа вещества B , при верном результате анализа вещества A : $P(A) \cdot (1-P)(B)=0,80 \cdot 0,20=0,16$.
3. Вероятностью ошибочного результата анализа и вещества A , и вещества B : $(1-P)(A) \cdot (1-P)(B)=0,20 \cdot 0,20=0,04$.

При сопоставлении по данным количественного анализа также возможны два случая: первый — когда оценки \hat{c}_A и \hat{c}_B действительных содержаний C_A и C_B настолько достоверны, что нет необходимости специально обсуждать эту задачу, и второй — когда такая необходимость существует.

В первом случае принимают; если $\hat{c}_A=\hat{c}_B$, то и $C_A=C_B$, если $\hat{c}_A-\hat{c}_B>0$, то и $C_A-C_B>0$, если $\hat{c}_A-\hat{c}_B<0$, то и $C_A-C_B<0$. Более того, неравенства $\hat{c}_A-\hat{c}_B>0$ или $\hat{c}_A-\hat{c}_B<0$ используют для того, чтобы судить, насколько C_A больше C_B (или C_B больше C_A). Подобные задачи являются тривиальными. Вместе с тем, еще раз подчеркнем, что доказательство достаточной (обычно близкой к единице) достоверности результатов анализа является сложной задачей. Поэтому отнести ту или иную ситуацию к числу допускающих тривиальный подход можно только при наличии соответствующих оснований.

Во втором случае, когда погрешности значений \hat{c}_A и \hat{c}_B существенны, необходимо проверять статистическую значимость различий этих оценок. Подобную проверку осуществляют с помощью известных приемов [28, 36, 47, 48]. Здесь же уместно подчеркнуть, что и проверка статистической значимости и оценивание достоверности заключения в целом требуют, чтобы было обсуждено, по крайней мере, следующее.

1. Все ли существенные погрешности значений \hat{c}_A и \hat{c}_B приняты во внимание, например нет ли погрешностей, общих для всех определений значения C_A ?
2. Как оценивать общие погрешности значений \hat{c}_A и \hat{c}_B , — используя только вероятностный подход (суммируя составляющие

общей дисперсии) или же учитывая и детерминированное действие некоторых источников погрешностей, например, вводя поправку в результаты определения \hat{c}_A , полученные методом, использование которого приводило, как выяснилось, к завышению данных?

3. При использовании вероятностного подхода — обосновано ли предположение о законе распределения погрешностей анализа, например о нормальном, а также о равнозначности сопоставляемых результатов?

Практически при вероятностной оценке погрешностей значений \hat{c}_A и \hat{c}_B и отсутствии оснований отвергать гипотезу о нормальном законе распределения погрешностей анализа (что бывает, конечно, не всегда), обычно достаточна следующая схема расчетов.

Если оценки s_A и s_B средних квадратических погрешностей результатов определения \hat{c}_A и \hat{c}_B , соответственно, известны достаточно точно, то вычисляют значение

$$\xi_{\max} = us \quad (6.1)$$

где u — квантиль нормального распределения.

Значение u обычно принимают равным 2, если надо полагать, что ξ_{\max} с вероятностью $P \leq 0,95$ не превышает вычисленного по этой формуле. Для более ответственных заключений принимают $u=2,5$ и даже 3; $s^2 = s_A^2 + s_B^2$.

Если

$$|\hat{c}_A - \hat{c}_B| \geq \xi_{\max} \quad (6.2)$$

то различие \hat{c}_A и \hat{c}_B (а следовательно, и C_A и C_B) можно считать статистически значимым. В противном случае иногда некорректно полагают, что между C_A и C_B различия нет. На самом же деле, оно может существовать (являясь численно меньшим, чем ξ_{\max}), но об этом нельзя утверждать с той достоверностью, которая характеризуется принятым значением u (или t — см. ниже). Можно лишь утверждать, что если различие и есть, то меньшее, чем ξ_{\max} .

Если значения s_A и s_B заранее достаточно точно не известны, то приходится находить их по данным, привлекаемым для текущего сопоставления. Обычно такие данные основаны на небольшом количестве анализов. В этом случае для равнозначных результатов

$$\xi_{\max} = ts \quad (6.3)$$

где t — коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности P и числа степеней свободы $n = n_A + n_B - 1$; n_A, n_B — число независимо выполненных измерений для определения \hat{c}_A и \hat{c}_B .

Значения t для разных P и n табулированы [28, 36—38, 47, 48]; часто вместо P используют символ α . Значение s в данном случае находят по формуле

$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}\right) \frac{(n_A - 1)s_{i,A}^2 + (n_B - 1)s_{i,B}^2}{n_A + n_B - 2}} \quad (6.4)$$

где $s_{i,A}$ и $s_{i,B}$ — оценки средних квадратических погрешностей, характеризующих распределение результатов в сериях из n_A и n_B измерений, использованных для нахождения \hat{c}_A и \hat{c}_B , соответственно (при этом $s_A = s_{i,A}/\sqrt{n_A}$; $s_B = s_{i,B}/\sqrt{n_B}$).

Подстановку числовых значений n_A и n_B нельзя проводить механически. Так, если значение \hat{c}_A устанавливали по независимым данным k лабораторий, в каждой из которых было выполнено m параллельных определений, а доминирующей является так называемая межлабораторная погрешность, то в формуле (6.4) надо принять, что $n_A = k$, а не km . Об оценивании равнозначности результатов см. работы [28, 36, 48].

Найденное с учетом описанных обстоятельств значение ξ_{\max} вводят в расчеты, выполняемые по формуле (6.3).

Когда результаты определений \hat{c}_A и \hat{c}_B неравнозначны, можно использовать приближенную формулу [48]:

$$\xi_{\max} = \frac{1}{\sqrt{(s_{i,A}^2/n_A) + (s_{i,B}^2/n_B)}} \left(\frac{s_{i,A}^2}{n_A} t_A + \frac{s_{i,B}^2}{n_B} t_B \right) \quad (6.5)$$

Замечания о числовых значениях n_A и n_B , изложенные выше, относятся и к данному случаю. При достаточно малой общей погрешности результата сравнения может оказаться, что даже относительно небольшое различие \hat{c}_A и \hat{c}_B может быть установлено статистически значимо. Но практически такое различие может оказаться несущественным: надо, следовательно, иметь в виду, что эти два критерия не тождественны. Решение о практической значимости несовпадения \hat{c}_A и \hat{c}_B принимает управляющее звено — персонал, работающий в системе, которую обслуживают аналитики. В связи с этим здесь, если специально не оговорено, обсуждают лишь статистическую значимость. Вместе с тем, подчеркнем, что принятие решения «на верхнем уровне» о практических последствиях несовпадения \hat{c}_A и \hat{c}_B требует не только установления факта их статистически значимого различия. В распоряжение управляющего звена надо предоставить обоснованный ответ и на вторую часть вопроса: а что можно сказать о том, насколько отличаются действительные содержания C_A и C_B ?

Пример 2. Пусть сравнивают качество двух веществ, характеризуемое содержанием вредной примеси. При этом найдено: $\hat{c}_A - \hat{c}_B = 0,0008\%$, $\xi_{\max} \leq 0,0006\%$. Можно ли полагать, что и $C_A - C_B = 0,0008\%$?

Конечно, нет, так как оценка $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ содержит и погрешность, предельное значение которой для некоторой доверительной вероятности не превышает ξ_{\max} . Детерминированно выделить из значения $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ эту погрешность обычно нельзя. Поддается оцениванию лишь интервал, в пределах которого может находиться $C_A - C_B$, если известны $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ и ξ_{\max} :

$$(\hat{c}_A - \hat{c}_B) - \xi_{\max} \leq (C_A - C_B) \leq (\hat{c}_A - \hat{c}_B) + \xi_{\max} \quad (6.6)$$

где, как отмечалось $\xi_{\max} = us$ или $\xi_{\max} = ts$, см. формулы (6.1) и (6.3), соответственно.

Достоверность определения $C_A - C_B$ увеличивается, если, при прочих равных условиях, возрастает $C_A - C_B$ или уменьшается ξ_{\max} за счет уменьшения s (уменьшение ξ_{\max} за счет снижения u или t приводит к уменьшению достоверности заключения). Анализ этой формулы показывает также: полагать, что $\hat{C}_A - \hat{C}_B$ достаточно близко к $C_A - C_B$, можно лишь когда ξ_{\max} достаточно мала по сравнению с $\hat{C}_A - \hat{C}_B$, а полагать, что $\hat{C}_A - \hat{C}_B = C_A - C_B$ можно, строго говоря, лишь при $\xi_{\max} = 0$. Таким образом, возникает необходимость найти условия, в которых можно принять, что ξ_{\max} пренебрежимо мала по сравнению с $\hat{C}_A - \hat{C}_B$. Эту задачу можно сформулировать несколько по-другому: какую часть значения $\hat{C}_A - \hat{C}_B$ не должна превышать ξ_{\max} , чтобы можно было обоснованно ею пренебречь, когда оценивают насколько $\hat{C}_A > \hat{C}_B$ или $\hat{C}_B > \hat{C}_A$? Очевидно, что ответ на этот вопрос может быть получен лишь на основе учета технико-экономических и (или) иных (например, экологических) последствий факта недостаточно точной оценки значения $C_A - C_B$.

Приведенный пример 2 иллюстрирует различие между неправильным заключением «Разница в содержании компонента в двух сравниваемых веществах составляет 0,0008%» и правильным: «Разница в содержании компонента в двух сравниваемых веществах с вероятностью P (например, 0,95) находится в пределах от 0,0002 до 0,0014%» (так как $\xi_{\max} \leq 0,0006\%$).

После общего обсуждения приведем пример, иллюстрирующий особенности и методические трудности выработки заключений, основанных на сравнении двух результатов аналитического эксперимента. Им может служить задача о накоплении диоксида углерода в атмосфере Земли, экологическое значение которой известно: ее правильное решение имеет первостепенное значение для прогноза возможных изменений климата. Известно, что накопление было обнаружено в результате многочисленных и независимо выполненных в 1958—1968 гг. наблюдений по программе Международного геофизического года. Согласно полученным оценкам, увеличение концентрации диоксида углерода происходит на $0,64 \cdot 10^{-4}\%$ (объемн.) в год. В настоящее время концентрацию оценивают значением $320 \cdot 10^{-4}\%$. Из приведенных данных следует, что относительное увеличение составляет в год $(0,64/320) \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,2\%$. Можно принять, что определения диоксида углерода в атмосфере характеризуется относительной средней квадратической погрешностью результата, среднего из небольшой серии определений (частного среднего), около 20% (относительных), что, по-видимому, справедливо для измерения относительно малых концентраций, особенно с учетом так называемых межлабораторных и межприборных погрешностей. Тогда, чтобы достоверно выявить разницу в 0,2% (относительных), с учетом формулы для случайной погрешности разности, надо основывать заключение на результатах не менее $(20/0,2)^2 \sqrt{2} \approx 14 \cdot 10^3$ независимых серий определений. Но такая оценка справедлива лишь, если все измерения равноточ-

ны, а погрешности множества частных результатов распределены по нормальному закону. Непосредственно постулировать это нет оснований (см. разд. 8.3 и 9.5). Возможны и погрешности, общие для серий результатов, полученных в разных странах и (или) в разные годы. Наконец, надо принять во внимание, что в каждый период имеют место различия в действительном содержании диоксида углерода в разных участках атмосферы: над разными участками поверхности Земли и по высоте. С учетом изложенного сложность построения модели для расчетов и получения необходимых экспериментальных данных очевидна.

6.2. ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И ИХ РЕШЕНИЯ

Приведенные ниже типовые задачи не исчерпывают их многообразия. В частности, не включены задачи, связанные с учетом детерминированно действующих погрешностей. Последнее требует рассмотрения специфических особенностей той или иной ситуации. Некоторые рекомендации, относящиеся к этой проблеме, содержатся в гл. 8. Обсуждаемые же задачи могут быть сгруппированы в две группы. Первая группа содержит те задачи, в которых \hat{C}_A и \hat{C}_B , а значит и их разность $\hat{C}_A - \hat{C}_B$, могут принимать, в общем, разные значения, обусловленные конкретной ситуацией. Вторая группа характеризуется тем, что задано наименьшее значение разности содержаний, которое надо уметь определять достаточно достоверно.

Первую группу задач можно разделить на две подгруппы (I, II).

I. Оценить ситуацию: определить достоверность заключения о различии содержаний компонента в двух веществах (средах) при фиксированных условиях получения оценок этих содержаний.

Задача 1. Даны фиксированные значения \hat{C}_A и \hat{C}_B , ξ_{\max} и P . Определить, значимо ли различаются \hat{C}_A и \hat{C}_B .

Задача 2. Даны фиксированные значения \hat{C}_A и \hat{C}_B , s_A и s_B , n_A и n_B . Определить, с какой доверительной вероятностью P можно утверждать, что различие $\hat{C}_A - \hat{C}_B$ статистически значимо.

II. Изыскать способы улучшить ситуацию: повысить достоверность заключения о качестве одного вещества по сравнению с другим; если она недостаточна, то оценить, насколько надо уменьшить погрешность результата сравнения, чтобы достоверность стала приемлемой.

Задача 3. Даны фиксированные значения \hat{C}_A и \hat{C}_B , P , s_A и s_B , n_A и n_B . Определить, до какого значения надо уменьшить s , чтобы обеспечить заданную достоверность заключения.

Вторую группу задач можно разделить на две подгруппы (III, IV) (задачи, аналогичные соответствующим из первой группы, обозначены теми же номерами, но с индексом a):

III. Оценить ситуацию: определить достоверность заключения о некотором минимальном различии содержаний компонента в

двух веществах (средах) при фиксированных условиях получения оценок этих содержаний.

Задача 1а. Даны фиксированные значения $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$, ξ_{\max} и P . Определить, статистически значимо ли различие $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$ при данных ξ_{\max} и P .

Задача 2а. Даны фиксированные значения $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$, s_A и s_B , n_A и n_B . Определить, с какой доверительной вероятностью можно утверждать, что различие $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|$ статистически значимо.

IV. Изыскать способы улучшить ситуацию: повысить достоверность заключения о качестве (состоянии) одного вещества по сравнению с качеством другого (при некотором минимальном различии содержаний компонента в этих веществах); если она недостаточна, то оценить, насколько надо уменьшить погрешность результата сравнения таких минимальных различий, чтобы достоверность стала приемлемой.

Задача 3а. Даны фиксированные значения $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$, P , s_A и s_B , n_A и n_B . Определить значение s , при котором различие $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$ можно будет считать статистически значимым.

Промежуточное положение между задачами первой и второй групп занимают задачи, которые можно отнести к пятой подгруппе.

V. Обоснованно определить, какое наименьшее различие сравниваемых содержаний можно установить с заданной достоверностью, если нет возможности снизить предельную погрешность результата сравнения (т. е. нет возможности уменьшить среднюю квадратическую погрешность результата сравнения, другой сомножитель — u или t фиксирован).

Задача 4. Даны s_A и s_B , n_A и n_B , P . Определить наименьшее значение $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|$, которое еще можно считать статистически значимым в этих условиях.

Содержания этих типовых задач для удобства сведены в табл. 3.

Схемы их решения иллюстрированы, как и в предыдущих случаях, частными примерами, рассматриваемыми на основе типового — сравнения качества двух разновидностей одного и того же химического удобрения. Одну из разновидностей удобрения производят по традиционной (вещество А), другую — по предлагаемой (вещество В) технологии. Качество в данном случае определяется, при прочих равных условиях, содержанием полезного компонента (чем оно выше, тем лучше качество). Найдено, что в средней пробе вещества, производимого по традиционной технологии, оценка содержания полезного компонента $\hat{c}_A = 42,3\%$. Эта оценка получена по данным 8 анализов, каждый из которых был независимо выполнен разными аналитиками одним и тем же методом. Каждый аналитик выдавал свой результат (частное среднее) по данным 5 параллельных определений. Для вещества В оценка $\hat{c}_B = 43,1\%$.

она получена по результатам 7 анализов, выполненных так же и примерно в то же время, что и анализы вещества А. Поскольку речь идет о сравнении, и притом в ситуации, когда анализы выполняли в одинаковых условиях, представляется возможным не рассматривать, имеется ли погрешность, общая для обеих или одной из серий анализов, приняв, что остальные действуют случайным образом.

Расчеты показали, что вклад различий между данными параллельных определений у каждого аналитика незначим по сравнению с тем, который вносится рассеянием средних результатов, представленных каждым аналитиком (относительно общего среднего). Принимая это во внимание, в расчетные формулы вводили данные лишь о количестве частных средних результатов: 8 и 7 для веществ А и В, соответственно. Было найдено также, что оценки средних

ТАБЛИЦА 3.

Сводка типовых задач при анализе и синтезе систем производства и контроля материалов (сред) в случаях, когда нужна лишь сравнительная оценка качества материалов (состояния сред)

Подгруппа и номер задачи	Дано	Определить
I подгруппа 1	$\hat{c}_A, \hat{c}_B, \xi_{\max}, P$	Выполняется ли условие $(\hat{c}_A - \hat{c}_B) > \xi_{\max}$ (для данного значения P)
	$\hat{c}_A, \hat{c}_B, n_A, n_B, s_A, s_B$	Значение P , при котором различие $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ статистически значимо
II подгруппа 3	$\hat{c}_A, \hat{c}_B, P, n_{A(1)}, n_{B(1)}, s_{A(1)}, s_{B(1)}$	Значение s , при котором различие $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ статистически значимо
III подгруппа 1а	$ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min}, \xi_{\max}, P$	Выполняется ли условие $ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min} > \xi_{\max}$ для данного значения P
	$ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min}, n_A, n_B, s_A, s_B$	Значение P , при котором различие $ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min}$ статистически значимо
IV подгруппа 3а	$ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min}, P, n_{A(1)}, n_{B(1)}, s_{A(1)}, s_{B(1)}$	Значение s , при котором заданное различие $ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min}$ статистически значимо
V подгруппа 4	P, n_A, n_B, s_A, s_B	Значение $ \hat{c}_A - \hat{c}_B _{\min}$, при котором еще можно считать, что оно статистически значимо

квадратических погрешностей составляют: $s_A = 0,8\%$ (или $1,9\%$ от значения \hat{c}_A) и $s_B = 1,0\%$ (или $2,3\%$ от значения \hat{c}_B). Оценки s_A и s_B получены обработкой рядов из 8 и 7 частных средних соответственно. Принято, что для технико-экономических заключений достаточно, чтобы $P \geq 0,95$.

Задача 1. Задаться значениями \hat{c}_A и \hat{c}_B , n_A и n_B , s_A и s_B .

Ход решения: определить сначала ξ_{\max} , а затем по формуле (6.2) — значимо ли различаются \hat{c}_A и \hat{c}_B .

Решение: $\hat{c}_A - \hat{c}_B = 42,3 - 43,1 = 0,8\%$; так как число средних результатов анализов невелико и их можно считать практически равнозначными, то значение ξ_{\max} следует находить по формуле (6.5):

$$\xi_{\max} = 2,15 \sqrt{\left(\frac{1}{8} + \frac{1}{7}\right) \frac{7 \cdot 0,8^2 + 6 \cdot 1,0^2}{8 + 7 - 2}} = 1,0 (\%)$$

(значение t взято из табулированных данных [28, 36, 37, 38] для $P = 0,95$ и общего числа определений, равного 15); в итоге найдено значение $0,8 < 1,0$.

Итак, нет оснований принять, что $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ различаются статистически значимо (с вероятностью 0,95). В подобных случаях логичным является переход к задаче 2: с какой вероятностью можно утверждать, что различие $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ статистически значимо? Эта вероятность может оказаться достаточно высокой, чтобы ее игнорировать.

Задача 2. Задаться значениями \hat{c}_A и \hat{c}_B , n_A и n_B , s_A и s_B .

Ход решения: определить $\hat{c}_A - \hat{c}_B$, затем значение ξ_{\max} , при котором $\hat{c}_A - \hat{c}_B = \xi_{\max}$ (численно), далее определить s , после этого, исходя из формул (6.1) или (6.3) — в данном случае из формулы (6.3), вычислить $t = \xi_{\max}/s$; наконец найти, какому значению P при $n = n_A + n_B - 1$ соответствует вычисленное значение t .

Решение: $\hat{c}_A - \hat{c}_B = 42,3 - 43,1 = 0,8\%$; статистически значимое различие \hat{c}_A и \hat{c}_B можно констатировать, если $(\hat{c}_A - \hat{c}_B) \geq \xi_{\max}$, откуда $\xi_{\max} \leq (\hat{c}_A - \hat{c}_B)$; для верхнего предела этого значения $\xi_{\max} = 0,8\%$

$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{8} + \frac{1}{7}\right) \frac{7 \cdot 0,8^2 + 6 \cdot 1,0^2}{8 + 7 - 2}} = 0,47$$

$$t = 0,8/0,47 = 1,71$$

Для табулированного значения $t = 1,71$ при общем числе определений, равном 15, находим, по таблицам, приведенным, например, в [28, 36, 37, 38], что $P \approx 0,90$. Итак, можно принять вывод о том, что \hat{c}_A и \hat{c}_B различаются статистически значимо, характеризуется доверительной вероятностью, не превышающей 0,9.

Объединяя выводы, вытекающие из решения задач 1 и 2, можно заключить: хотя и нет оснований утверждать, с заданной веро-

ятностью $P \geq 0,95$, что \hat{c}_A и \hat{c}_B различаются статистически значимо, однако с вероятностью, хотя и несколько меньшей 0,9, но достаточно существенной, о подобном различии утверждать можно. Далее следует этап принятия управляющего решения по данным подобного заключения.

Задача 3. Задаться значениями \hat{c}_A и \hat{c}_B , P , а также исходными (начальными) значениями n_A и n_B , s_A и s_B , т. е. $n_{A(1)}$, $n_{B(1)}$, $s_{A(1)}$, $s_{B(1)}$.

Ход решения: определить $\hat{c}_A - \hat{c}_B$, вычислить $s_{(1)}$ для исходных $n_{A(1)}$ и $n_{B(1)}$, а также $\xi_{\max(1)}$ при заданном u (или t), используя значение $s_{(1)}$; сопоставить $\hat{c}_A - \hat{c}_B$ с $\xi_{\max(1)}$ и найти значение $\xi_{\max(2)}$, при котором обеспечивается выполнение условия $(\hat{c}_A - \hat{c}_B) \geq \xi_{\max(2)}$; по значениям $\xi_{\max(2)}$ и u (или t) найти значение $s_{(2)}$ при котором выполняется это условие.

Решение: $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| = 42,3 - 43,1 = 0,8\%$; $s_{(1)} = 0,47\%$; $\xi_{\max} = 2,15 \cdot 0,47 = 1,0\%$, что больше чем $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| = 0,8\%$; $\xi_{\max(2)} \leq |\hat{c}_A - \hat{c}_B| = 0,8$; $s_{(2)} = \xi_{\max(2)}/t = 0,37$.

Итак, средняя квадратическая погрешность, при которой обеспечивается заданная достоверность вывода о статистической значимости различия содержаний определяемого компонента в сравниваемых веществах, не должна превышать 0,37%. Заметим, что ее уменьшение может быть достигнуто переходом на более точный метод анализа, совершенствованием применяемого или, при ориентации на последний, — увеличением числа n в $(0,47/0,37)^2 = 1,6$ раза. В последнем случае, чтобы результаты определения \hat{c}_A и \hat{c}_B оставались равнозначными, желательно увеличивать n_A и n_B примерно одинаково. Кроме того, при увеличении $n = n_A + n_B - 1$ в данном примере с 14 до $14 \cdot 1,6 = 22$ несколько уменьшается t — с 2,15 до 2,09. Хотя для данного примера это несущественно, так как $\xi_{\max(2)} = t_{(2)} s_{(2)} = 2,09 \cdot 0,37 = 0,77 \approx 0,8 (\%)$, но в общем случае конечное заключение: $(\hat{c}_A - \hat{c}_B) \geq \xi_{\max}$ должно быть скорректировано с учетом изменения t .

Задачи 1а — 3а решают аналогично задачам 1—3, с той лишь разницей, что в расчетах используют не $\hat{c}_A - \hat{c}_B$, а $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$.

Задача 4. Задаться n_A и n_B , s_A и s_B , P .

Ход решения: определить ξ_{\max} , затем $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min}$.

Решение: $\xi_{\max} = 1,0\%$; $|\hat{c}_A - \hat{c}_B|_{\min} \geq 1,0\%$.

6.3. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

После того как общие зависимости проиллюстрированы примерами решения типовых задач, уместно обсудить еще некоторые особенности, небезразличные для аналитической службы и потребителей ее данных.

В данной главе было использовано понятие вероятности P , которая характеризует оценку возможного предела ξ_{\max} погрешно-

сти, важного для заключения о том, что различия оценок \hat{c}_A и \hat{c}_B статистически значимы. Последнее позволяет в конечном счете судить о факте различия действительных содержаний C_A и C_B . В связи с этим может возникнуть вопрос: не следует ли включить и в данном случае в обсуждение представление об ошибках первого и второго рода? Рассмотрим необходимость его.

Обозначим через Q_A и Q_B уровни качества веществ A и B . Выше не были рассмотрены практические следствия заключений о том, что $Q_A \geq Q_B$ и $Q_A \leq Q_B$, была обсуждена лишь достоверность определения статистической значимости различия $\hat{c}_A - \hat{c}_B$, т. е. и $Q_A - Q_B$, и тому подобные задачи. Однако эти следствия могут быть в различной степени существенны для изготовителя и для потребителя. Так, если сформулировано заключение $Q_A < Q_B$, то изготовитель вещества A может оказаться вынужденным принять решение усовершенствовать технологию производства этого вещества, что потребует определенных затрат. Но при этом имеется некоторая вероятность того, что вывод $Q_A < Q_B$, сформулированный на основе данных анализа двух веществ, — ошибочный: в действительности $Q_A \geq Q_B$ (ошибка α первого рода). Аналогично, если сформулировано заключение: $Q_A \geq Q_B$, то потребитель решит, что при прочих равных условиях, лучше использовать вещество A (когда $Q_A > Q_B$) или безразлично какое (когда $Q_A = Q_B$). Но и при этом имеется некоторая вероятность того, что вывод $Q_A \geq Q_B$ ошибочный: в действительности $Q_A < Q_B$ (ошибка β второго рода).

Можно показать, что необходимость вводить подобные представления в рассматриваемых задачах возникает крайне редко и лишь в специфических условиях сравнения содержаний. Прежде всего, обычно, сравнивают столь разные содержания в двух веществах, что вероятность достоверно установить различие значений C_A и C_B (а часто — и его значение) достаточно высока. Для таких случаев характерно выполнение неравенства $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| > \xi_{\max}$ или даже $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| \gg \xi_{\max}$. Здесь вероятности неверных заключений о соотношении показателей Q_A и Q_B , в том числе за счет ошибок первого и второго рода, могут быть оценены верхним пределом, составляющим $1 - P$ (так для $P = 0,95$ значение $1 - P = 0,05$). Но если $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| < \xi_{\max}$, то это, как отмечалось, означает следующее.

1. Нет оснований утверждать с вероятностью, признанной достаточной (например, 0,95), о различии значений \hat{c}_A и \hat{c}_B как о статистически значимом. Можно лишь полагать, что если в действительности различие содержаний существует, то оно не превосходит значения ξ_{\max} , найденного с такой вероятностью (0,95), — типовая задача 1.

2. Существует вероятность, меньшая признанной достаточной (например, $0,78 < 0,95$), с которой можно все же утверждать о различии \hat{c}_A и \hat{c}_B как о статистически значимом — типовая задача 2.

Если нет оснований принимать значение $P < 0,95$, то опять-таки

нет смысла рассматривать ошибки первого и второго рода: при любых соотношениях \hat{c}_A и \hat{c}_B , удовлетворяющих неравенству $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| < \xi_{\max}$, принимают, что их различие статистически незначимо (с вероятностью 0,95 в данном случае). Если же найдено, например, что различие \hat{c}_A и \hat{c}_B существенно, хотя и с меньшей достоверной вероятностью (например, 0,78), то мы приходим к формуле $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| > \xi_{\max}$ или даже $|\hat{c}_A - \hat{c}_B| \gg \xi_{\max}$, но для другой, уменьшенной оценки ξ_{\max} . Разница состоит в том, что здесь общая вероятность всех неверных заключений в том числе за счет ошибок первого и второго рода возрастает: так, при $P = 0,78$ значение $1 - P = 0,22$.

Существенным является также то, что достоверность результата сравнительной оценки качества одного из веществ (или состояния среды) зависит от погрешностей не только его анализа, но и анализа другого вещества (с которым сравнивают). Поэтому целесообразно стремиться к сравнению по примерно равнозначным данным: так, как бы ни повышал изготовитель вещества A достоверность результатов его анализа, при недостаточно достоверных результатах анализа вещества B сравнение будет мало эффективным.

Наконец, важно заметить, что с учетом интересов той системы, которую обслуживает некоторое звено или подразделение аналитической службы, обычно выгоднее приложить усилия для повышения достоверности результатов сравнения, чем идти на последствия заключений, характеризующихся относительно меньшей достоверностью.

ГЛАВА 7

КОМПЛЕКСНАЯ СТАНДАРТИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ

Понятие стандартизации, как известно, относится к деятельности не только на международном и государственном уровнях, но и на уровнях отраслей, объединений и предприятий. Заметим, что технические условия, технологические регламенты и инструкции также являются нормативно-техническими документами, хотя и иного ранга, чем стандарты. Поэтому основные положения и выводы настоящей главы можно распространить на все виды нормативно-технических документов, регламентирующих состав веществ (сред) и методы их анализа. (В аналитической практике принято говорить о частных методиках анализа, в практике стандартизации в подобных случаях используют термин методы).

По мере развития стандартизации возрастающее признание находит принцип ее комплексности, который, по сути, является кон-

критерием принципа системного подхода. В рассматриваемом случае он состоит в том, что для обеспечения надлежащего качества некоторой группы веществ (например, удобрений) необходим достаточно полный комплекс взаимоувязанных стандартов: на термину и определения, сырье, технологический процесс (в этом случае стандартизация осуществляется введением в действие официальных технологических регламентов, инструкций), конечные продукты, методы испытаний и т. п. Взаимная увязка содержания подобных документов должна включать и согласование норм на содержание с возможностями методов испытаний [2, 41].

Каждую пару нормативно-технических документов — на состав и методы его испытаний (в том числе анализа), будем называть сопряженной (например, сопряженные стандарты на стали углеродистые и на методы их анализа). Когда состав и методы его испытаний регламентированы одним документом, можно говорить о его сопряженных частях. Каждую пару нормативов — на содержание компонента и на погрешности, допускаемые при его определении, также будем называть сопряженной.

7.1. СОГЛАСОВАННОСТЬ НЕОБХОДИМОЙ И СТАНДАРТИЗОВАННОЙ ТОЧНОСТИ

Проблема рациональных требований к точности результатов анализа привлекла внимание еще в 1937—39 гг. [49—53]. В дальнейшем она была сформулирована как задача о взаимном согласовании различных видов точности (см. разд. 3.3) [2, 41]. Первым практическим приложением развитых представлений был анализ наиболее важных стандартов по критерию согласованности необходимой и стандартизованной точности результатов количественного определения содержаний [18, 23, 24, 41, 43, 47, 54]. Его методика и обобщенные результаты содержатся в литературе [2, 43, 54]. Целесообразно привести сводку полученных выводов, так как они применимы к многим государственным стандартам, большинству отраслевых стандартов и почти ко всем стандартам объединений и предприятий, а также к большинству технических условий, технологических регламентов и инструкций. В ходе обследования были рассмотрены данные, характерные для стандартов СССР и других промышленно развитых стран. В итоге были получены сведения, нужные для согласования технологических и аналитических стандартов. Необходимо было также выяснить, являются ли специфическими выводы, относящиеся к составу и методам анализа, или же они присущи и нормированию свойств веществ и погрешностей их испытаний. Если бы последнее подтвердилось, то была бы продемонстрирована важность проблемы и в этом аспекте. Соответствующий анализ был выполнен на примере стандартов на продукты переработки нефти.

Сводные результаты сопоставления необходимой точности (исходя из нормативов в стандартах на сырье и продукцию) и стан-

дартизованной точности (исходя из нормативов в стандартах на методы анализа) показали, что, в общем, около половины сопряженных нормативов взаимно не согласованы. Для некоторых групп промышленных материалов несоответствие оказалось существенно больше — до 70—80%. В большинстве случаев несогласованность характеризовалась тем, что стандартизованная точность ниже необходимой в 2—3 раза и более (без учета погрешностей, постоянных для каждой серии определений). Типичный пример подобной несогласованности — нормирование содержания основного вещества в 2-нафтоле техническом. Согласно ГОСТ 923—75 содержание 2-нафтола должно быть не менее 99,0% в продукте первого сорта и не менее 98,5% в продукте второго сорта. Это значит, что при содержании, например, 98,9% партия будет отнесена ко второму сорту, а при содержании 98,4% — вообще забракована. Следовательно в данном случае аналитик должен обеспечить четкое различие разницы в 0,1%. Между тем, этот же стандарт допускает расхождения между данными двух параллельных определений до 0,3%, а средства для поддержания правильности результатов не предусмотрены. Что касается нормирования и испытаний свойств веществ, то для продуктов переработки нефти (топлив, в том числе моторных, масел смазочных и минеральных, смазок, растворителей и ряда других), как известно, подразделение видов испытаний (состав или свойство) иногда условно. К показателям, которые можно считать относящимися к свойствам веществ, были отнесены, конечно, все физические и физико-химические свойства, а также такие эксплуатационные характеристики как стабильность, коксуемость, антидетонационная стойкость, коррозионность, моющие и моторные свойства и др. Примерно для четверти всех нормативов допустимые погрешности результатов испытаний в стандартах вообще не были приведены. По показателям химического состава количество таких нормативов достигало почти половины их общего числа. Последнее в некоторой степени обусловлено широкой распространенностью качественных видов таких испытаний. Для группы стандартов, в которых допустимые погрешности результатов испытаний были приведены, доля несогласованных сопряженных нормативов оказалась больше: 36% нормативов по составу и 72% по свойствам. Весьма часто точность, нормированная стандартами на методы испытаний, оказывалась ниже той, которая была рассчитана исходя из норм в стандартах на вещества, на порядок и более.

Как отмечалось, согласованность необходимой и стандартизованной точности была рассмотрена только с учетом случайных внутрилабораторных погрешностей. Привлечение данных о других погрешностях было бы весьма желательно, однако эти погрешности в стандартах, как правило, не нормированы. В отдельных случаях, когда допустимые значения межлабораторных погрешностей указаны (например, в стандартах ASTM на нефтепродукты), они, в общем, в 1,5÷2 и более раз превышают допустимые внут-

рилабораторные погрешности. Таким образом, данные о допускаемых межлабораторных погрешностях лишь усугубляют вывод о недостаточной согласованности необходимой и стандартизированной точности анализов и о важности, в связи с этим, упорядочить системы стандартов на сырье, промышленные материалы и стандартов на методы их испытаний. Этот общий вывод был подтвержден результатами дальнейших работ, выполненных на основе представлений, развитых в публикациях [2, 54].

Одно из них относится к стандартам на азотсодержащие неорганические продукты [43, с. 15]. Было установлено, что для большинства стандартов этой группы характерно отсутствие норм погрешностей анализа, хотя пределы содержания компонентов нормируются с определенной точностью. Так, в одном из стандартов качества аммиачной селитры характеризовалось содержанием азота в одной из марок в пересчете на NH_4NO_3 , не менее 99,5%. При содержании 99,4% продукт считается принадлежащим к другой марке, более низкого качества. Однако несмотря на важность четкого отнесения партии продукта к той или иной марке, погрешности результатов анализа не были нормированы. Изучение зарубежных стандартов показало, в общем, аналогичную картину. Интересно отметить, что для определений азота в минеральных удобрениях стандарты разных стран устанавливают допустимые расхождения, различающиеся в 2—3 раза.

В стандартах на пластические массы и на методы их испытаний было проверено 312 показателей, в стандартах на основную лесохимическую продукцию и на методы ее испытаний — 127 [43, с. 22]. В первой из этих групп веществ для 88% показателей не были нормированы погрешности результатов испытаний, во второй — для 92%. Для случаев, когда погрешности результатов испытаний регламентировались, была оценена согласованность. Для стандартов СССР, относящихся к пластмассам, согласованность оказалась хорошей. В стандартах, относящихся к основной лесохимической продукции, около четверти сопряженных нормативов оказались несогласованными. Аналогичное сопоставление для зарубежных стандартов показало, что в большинстве случаев в них также не нормируется точность результатов испытаний. Вместе с тем, для некоторых важнейших продуктов, например для пластмасс с нормируемой вязкостью и содержанием хлора, для метилацетата, этилацетата, муравьиной кислоты, нормируются не только внутрилабораторные погрешности, но и межлабораторные.

В ходе анализа состояния в области производства и потребления цемента [23, 43, с. 16] были рассмотрены 10 стандартов СССР, относящихся к 16 видам цемента, и 52 зарубежных стандарта. Общая картина подтверждена и для данной группы веществ. Вблизи границ, разделяющих разные марки цемента, недостаточная согласованность приводит к тому, что вероятность правильно оценить принадлежность продукта к той или иной марке, снижается с приемлемого значения 0,95 до 0,7—0,8. Это особенно

ощутимо в условиях, когда распределение содержаний в разных партиях характеризуется их преимущественной группировкой вблизи границ допуска (см. рис. 7).

Применительно к продукции целлюлозно-бумажной промышленности анализ содержания содержится в работе [55]. Выводы аналогичны изложенным выше.

Были также продолжены анализы систем стандартов, относящихся к нормированию и испытаниям свойств веществ, результаты которых подтвердили актуальность задачи [43, с. 12, 15, 16]. Это позволяет утверждать, что проблема согласования стандартов на вещества и на методы их испытаний важна применительно к нормированию и испытаниям не только состава, но и свойств веществ (сред). По-видимому, имеются основания говорить о том, что эта проблема актуальна для всей системы стандартов на вещества (среды) и методы количественного определения характеристик последних.

Основные выводы из анализа систем стандартов сводились к следующему. В стандартах на методы анализа во многих практически важных случаях отсутствуют нормы допустимых погрешностей результатов определений; крайне редко регламентируются погрешности, характеризующие правильность результатов анализа; в подавляющем большинстве стандартов не предусмотрено обязательное применение средств и методов для поддержания и контроля правильности результатов анализа; способы нормирования погрешностей результатов анализа, а также термины в этой области, неоправданно разнообразны и часто неверны (подробнее — см. [2, 24]). Вследствие этого при контроле качества сырья и продукции и при оперативном управлении технологическими процессами затруднено или невозможно получение объективных оценок достоверности результатов испытаний (в том числе анализов).

В стандартах, регламентирующих состав и свойства промышленного сырья и продукции: допуски (пределы содержаний) компонентов и значения величин, характеризующих физико-химические свойства) в ряде случаев назначены столь жестко, что соответствующая точность результатов испытаний не может быть обеспечена в период действия стандарта; наблюдается неоправданное разнообразие в точности указания границ полей допуска для однотипных марок сырья и продукции; практикуется ограничение содержания примесей без количественных норм (например, в виде требования об отсутствии) или по органолептическим показателям, что не дает возможности контролировать достоверность данных.

По согласованности нормативов точности: в большинстве случаев погрешности, допускаемые стандартами на методы анализа и других испытаний, больше тех, которые могут быть рассчитаны, исходя из требований стандартов на вещества. Вследствие этого достоверность заключений о качестве сырья и продукции заметно снижается, особенно в наиболее ответственных (и достаточно рас-

пространенных) случаях, когда значения контролируемого параметра группируются преимущественно вблизи границы поля допуска.

При подготовке, обсуждении и утверждении проектов вновь разработанных или пересматриваемых стандартов на вещества от разработчиков обычно не требовали обосновать точность указания границ допуска; от разработчиков проектов стандартов на методы анализа и других испытаний не всегда требовали указать и обосновать допустимые погрешности результатов; если это и осуществлялось, то чаще всего, не применительно к погрешностям, ответственным за правильность результатов.

То, что подобная ситуация оказалась характерной для многих промышленно развитых стран, свидетельствует о наличии общих причин. В их числе [2, 54] — комплексный характер проблемы, лежащей на стыке технического анализа, контроля качества, стандартизации и метрологии; сложность большинства видов испытаний химического состава и физико-химических свойств, как измерительных процессов; отсутствие единого методологического подхода и координации — в условиях, когда одна группа стандартов (на вещества) и их другая группа (на методы анализа и других испытаний) часто разрабатываются в разное время, в различных организациях и разными лицами.

Указанные выводы свидетельствовали о необходимости начать осуществление комплекса научно-методических и организационных мероприятий с целью улучшить состояние дел.

Одним из результатов научно-методической проработки являются рекомендации о типовых схемах действий с целью нормирования допуска на содержание компонента (для целей стандартизации состава) и стандартизуемой точности результатов анализа (для целей стандартизации методов анализа). Эти схемы, приведенные в разд. 7.2—7.4, основаны на представлениях, изложенных в гл. 3—5. Они имеют не только рецептурный характер, но содержат и комментарии, представляющий практически важным. Что касается организационных мероприятий, то опыт работ в этой области освещен в разд. 7.6.

7.2. НОРМИРОВАНИЕ ВНЕШНЕГО ДОПУСКА НА СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТА

Важно различать элементы допуска на содержание: поле — некоторое множество допускаемых значений на оси содержаний — и границы (границу) — координаты на оси содержаний, нормирующие наибольшие и (или) наименьшие значения из числа образующих указанное множество. Границы допуска, как отмечалось, могут быть нормированы с разным числом значащих цифр. Часто для краткости вместо поля допуска говорят о допуске, это приемлемо, когда смысл ясен из контекста. Если поле имеет две границы («от ... до ...»), то принято говорить о двустороннем допуске, если

с одной («не более ...», «не менее ...»), — об одностороннем допуске.

Обе границы двустороннего допуска должны нормироваться, как правило, с одинаковым числом значащих цифр. Например, следует указывать $1,1 \div 1,6\%$, а не $1,10 \div 1,6\%$. Исключения нужны лишь когда свойства вещества или соответствующие технико-экономические (или иные) показатели существенно зависят от изменений содержания в пределах следующей значащей цифры (в приведенном примере — от изменений в сотых долях процента вблизи содержания $1,1\%$).

7.2.1. Нормирование поля допуска

Нормирование допуска на содержание компонента следует проводить с учетом зависимостей «состав — свойство (свойства)» или «состав — технический (экономический или иной) показатель (показатели)». При этом должны быть приняты во внимание: достоверность исходных зависимостей, например диаграмм «состав — свойство» [29, 30]; технологические возможности выдержать постоянно нормируемого содержания компонента в тех или иных пределах; техническая, экономическая или иная целесообразность выдерживать постоянно нормируемого содержания компонента в тех или иных пределах; точность результатов анализа, которая может быть обеспечена при контроле производства стандартизуемого вещества и приемочном контроле у потребителей; требуемая или принятая достоверность заключений о качестве данного вещества (при необходимости — с выделением значений величин, характеризующих риск поставщика и потребителя).

При оценивании достоверности исходных зависимостей должна учитываться точность значений обеих переменных, например характеристик состава и свойств. Учитывая важность этих зависимостей, должны быть приняты меры по уменьшению погрешностей всех видов в результатах испытаний, на основе которых устанавливаются указанные зависимости.

Технологические возможности выдержать постоянно содержания компонента в тех или иных пределах должны быть охарактеризованы возможностью добычи или изготовления вещества с содержанием данного компонента, лежащим в пределах проектируемого допуска.

Технико-экономическая целесообразность выдерживать постоянно содержания компонента в тех или иных пределах должна определяться путем нахождения допуска, оптимального по соотношению затрат, необходимых для добычи или изготовления вещества с ужесточенным допуском, и эффекта от улучшения качества (например, повышения стабильности свойств) веществ при сужении допуска. Практикуемый иногда сбор технико-экономической информации о качестве веществ с целью назначить ориенти-

рочный допуск является частным случаем рассмотрения зависимостей типа «состав — свойство» или «состав — технико-экономический показатель», так как во всех подобных случаях суждение основывается на зависимости некоторой характеристики от содержания компонента (компонентов). Когда содержание нормируется на основании иных соображений (медико-биологических и др.), допуск должен назначаться с учетом зависимостей типа «состав — биологические последствия» (что обычно практикуется при назначении предельно допустимых концентраций веществ, например загрязнений сточных вод предприятий).

Точность результатов анализов, которая может быть обеспечена при технологическом контроле, должна определяться при стандартизации содержания компонента в веществах, подвергаемых массовому аналитическому контролю путем выборочного оценивания реально обеспечиваемой точности результатов анализов с изучением всех составляющих общей погрешности и учетом наиболее существенных; при стандартизации содержания компонента в веществах, еще не подвергавшихся массовым анализам, — путем оценивания точности результатов анализов, выполнявшихся при эксплуатации опытных или полупромышленных установок (агрегатов), или реально обеспечиваемой точности результатов массовых технологических анализов сходных объектов с учетом всех существенных частных погрешностей и обеспечением типичности и представительности выборок (о расчетах — см. разд. 7.3 и 7.4).

При установлении требуемой или принятой достоверности заключений о качестве веществ следует принимать во внимание технико-экономические и иные последствия ошибочного пропуска некондиционного сырья, продукции или отходов, как соответствующих норме, и ошибочного признания их несоответствующими норме в то время как они в действительности ей удовлетворяют. Заметим, что когда допуск двусторонний, для изготовителей и потребителей продукта обычно важны не только его положение на оси содержаний, но и величина (поле), а также точность указания границы. Для аналитика же обычно важны лишь две последние величины. Исключением являются случаи, когда изменение положения допуска, например в сторону малых содержаний, приводит к трудностям в их определении.

Начальным этапом при проектировании допуска обычно является рассмотрение указанных выше исходных зависимостей. Границы, выбранные на этом начальном этапе с точностью до определенной значащей цифры, обозначим δ'_1 и δ'_2 — для двустороннего допуска, и δ'_i — для одностороннего. Тогда интервал $2\delta' = \delta'_2 - \delta'_1$ — двусторонний допуск, а r' — цена единицы последнего разряда значащих цифр при выборе допуска на данной стадии.

Пример 1. Установлено, что содержание примеси в некотором продукте желательно нормировать в пределах от 0,20 до 0,35%. Здесь $\delta'_1 = 0,20\%$, $\delta'_2 = 0,35\%$, $2\delta' = 0,35 - 0,20 = 0,15\%$, $r' = 0,01\%$.

Затем следует оценить технологические возможности и целесообразность выдерживать постоянство содержания компонента в найденных пределах. С учетом этого может оказаться необходимым скорректировать значения δ'_1 , δ'_2 , δ'_i и r' . Полученные в результате корректировки значения обозначим δ''_1 , δ''_2 , δ''_i , r'' . В частном случае может оказаться, что $\delta''_1 = \delta'_1$, $\delta''_2 = \delta'_2$, $\delta''_i = \delta'_i$, $r'' = r'$.

Пример 2. Лимитирующий фактор — технологические возможности вынудили осуществить корректировку: $\delta''_1 = 0,17\%$; $\delta''_2 = 0,37\%$; $2\delta'' = 0,20\%$; $r'' = r' = 0,01\%$.

Далее следует согласовать допуск и точность указания его границ (r) с возможностями аналитической службы, с учетом требуемой достоверности заключений о качестве вещества. Здесь имеется ряд сложностей. Приходится учитывать не только технико-экономические, экологические или иные последствия назначения того или иного допуска и возможности выдержать его при изготовлении продукта (или сбросе отходов и т. п.). При недостаточной точности анализов часто необходимо выяснить, может ли быть обеспечен резерв качества продукта по содержанию нормируемого компонента. Кроме того, сами возможности аналитической службы (погрешности результатов анализов) приходится оценивать, ориентируясь на некоторый, более или менее типичный уровень. Значения, найденные с учетом возможностей аналитиков, обозначим δ'''_1 , δ'''_2 , δ'''_i , r''' .

Если возможны обобщенные оценки (см. разд. 3.2.2), то применительно к полю допуска указанное согласование может быть выполнено по схеме решения типовой задачи 11, изложенной в разд. 5.2. Некоторые пояснения приведены ниже (обозначения см. в гл. 5). Для указанного решения, как отмечено в разд. 5.2, надо задаться значениями P_1 (или P_2 или P), u_k , σ_k , u_p , σ_p , ϵ_k , ϵ_p . Если ϵ_k оценивается вероятностно, то можно принять, что $\xi_{\max} = u_k \sqrt{\sigma_k^2 + \epsilon_k^2}$. Если для такого допущения нет оснований, значения σ_k и ϵ_k вводят в расчет отдельно, причем ϵ_k выражают в долях σ_k . Подобный же подход целесообразен и для оценивания величин σ_p и ϵ_p . Заметим, что аналогично ϵ_k , величина ϵ_p — постоянная для некоторого множества партий продукта (например, изготовленных на одном предприятии в течение месяца), может стать переменной (например, другой для иного интервала времени на указанном предприятии). В последнем случае уместно рассматривать величину $\xi_p = \sqrt{\sigma_p^2 + \epsilon_p^2}$.

Если необходимо знать σ_p и ϵ_p отдельно, то для определения σ_p сначала вычисляют общее отклонение σ_Σ . Оно характеризует рассеяние результатов анализа достаточно большого числа средних проб, каждая из которых представляет партию сырья, продукта или отходов. Затем выделяют составляющую, обусловленную нестабильностью содержания в множестве проб ($\sigma_p^2 = \sigma_\Sigma^2 - \sigma_k^2$).

Более сложно оценить ϵ_p . Рассмотрим сначала случай, когда ϵ_p можно рассматривать как постоянную величину. Формально для оценивания достаточно вычислить координату центра группирова-

ния и сопоставить ее с координатой начала отсчета. Однако, как и при вычислении σ_p , надо принять во внимание, что фактически имеет место наложение (суперпозиция) распределения действительных содержаний и погрешностей их определения. В таких условиях опасны не столько относительно небольшие случайные погрешности (типа характеризуемых различиями данных параллельных определений), сколько погрешности, общие для определений содержания во всех пробах или в крупных частях множества таких проб. Так, если имеется постоянное занижение результатов анализа, то смещение может быть следствием вовсе не изменения действительных содержаний, а постоянной отрицательной погрешности в результатах определений. Отсутствие подобных «подводных камней» должно быть проверено в каждом случае. Для этого крайне желательно совместное обсуждение ситуации разработчиками проекта стандарта на вещество, экспертами-аналитиками и специалистами по прикладной математической статистике, а при необходимости — специальный эксперимент. Подобные же соображения должны быть приняты во внимание когда ε_p рассматривают как случайную величину. Такие ситуации могут возникнуть когда расчеты выполняют, рассматривая несколько распределений результатов анализа множеств проб, т. е. распределений, которые характеризуют обстановку, например, на каждом из нескольких предприятий, производящих один и тот же продукт.

После того как получены и критически обсуждены значения необходимых величин, расчеты выполняют по схеме решения задачи 11, приведенной в гл. 5 (Об особенностях расчета одностороннего допуска для условий контроля по обобщенным показателям см. конец разд. 5.2). Пример, приведенный при решении задачи 11, целесообразно конкретизировать.

Пример 3. Для условий, приведенных в примере к решению задачи 11 (они частично изложены и в примере к решению задачи I, см. разд. 5.2), с учетом зависимости «состав — свойство» желательно назначить допуск на содержание в пределах от 0,70 до 0,80%. Здесь $\delta'_1 = 0,70\%$, $\delta'_2 = 0,80\%$, $2\delta' = 0,80 - 0,70 = 0,10\%$. Поскольку в схеме решения учитываются и технологические возможности и возможности аналитиков, то итогом решения является сразу величина $2\delta'''$. После выполнения расчета (см. пример к задаче 11) было найдено, что $2\delta''' = 0,124\%$, т. е. приемлемое минимальное поле допуска составляет 0,124% и, как отмечалось, дальнейшее уменьшение поля приведет, для рассматриваемых условий, к снижению достоверности выводов, вырабатываемых по данным контроля, по сравнению с заданной.

Найденная величина $2\delta'''$ должна быть сопоставлена с $2\delta'$. Если $2\delta' \approx 2\delta'''$ или $2\delta' > 2\delta'''$, то в проект нормативного документа вносится значение $2\delta'$. Если $2\delta' < 2\delta'''$, то возникает задача о нахождении некоторого компромиссного решения. Поиск такого решения облегчается, если оценить, насколько снизятся значения P_1 , P_2 или P , характеризующие достоверность заключений о соответствии вещества норме, если будет стандартизовано значение $2\delta'''$ (аналогичный расчет может быть проведен для промежуточного значения $2\delta' < 2\delta < 2\delta'''$ — это один из вариантов нахождения

компромисса). Подобная оценка является содержанием задачи I (см. разд. 5.2). Если окажется, что пониженная достоверность приемлема, то значение $2\delta'''$ может быть стандартизовано. Если подобное снижение неприемлемо, поиск компромисса продолжится. Так, можно попытаться уменьшить $2\delta'$, создав этим неявный резерв качества (с учетом влияния содержания на свойства вещества). В этом случае даже при ошибочном отнесении содержания, находящегося вне допуска (не очень далеко от границы), к категории годного, продукт будет обладать необходимыми свойствами. Но принятие такого варианта требует, чтобы была четко регламентирована точность анализа и было ясно и категорически предписано, что если результат анализа \hat{c} оказался за пределами допуска, то вещество принимается как годное только когда \hat{c} отстоит от ближайшей границы на величину, не превышающую некоторого значения. Последнее должно быть назначено с учетом влияния изменений содержания на свойства вещества. Более подробно о подобном подходе — см. разд. 7.4.

7.2.2. Нормирование точности указания границ

Будем считать, что в результате предварительного обсуждения (расчетов) найдены $2\delta''$ или δ''_i . Если реализуется нормальный закон распределения погрешностей результатов анализа и можно принять, что они не изменяются существенно в интервале содержаний, соответствующем проектируемому допуску (о противоположной ситуации — см. ниже), то с учетом представлений, изложенных в гл. 4, имеем, например, для границы δ''_2

$$|\hat{c}_2 - \delta''_2| \geq \xi_{\max} \quad (7.1)$$

где ξ_{\max} — наибольшая для принятой доверительной вероятности погрешность результата анализа \hat{c}_2 , δ''_2 — не определяемая, а заданная величина.

(Известно, что если нет оснований отвергать гипотезу о некотором законе распределения, то это не всегда, особенно при малых выборках, означает, что будут отвергнуты гипотезы и о других видах распределения. Деликатность этой ситуации рассмотрена в работе [56]).

Если все погрешности, формирующие ξ_{\max} , оценивают на основе вероятностных представлений (подробнее — см. разд. 8.1), то можно принять, что

$$\xi_{\max} = u_k \xi_{\max} \quad (7.2)$$

где ξ_{\max} — общая погрешность, характеризующая прогнозируемый уровень точности результатов анализа. Этот случай, как наиболее частый, рассматривается далее.

Как отмечалось, определение $\hat{c}_2 - \delta''_2$ наименее достоверно, когда $|\hat{c}_2 - \delta''_2| \approx r$. В этом случае, приняв $|\hat{c}_2 - \delta''_2| = r$, имеем

$$|\hat{c}_2 - \delta''_2| = r \geq u_k \xi \quad (7.3)$$

что дает условие для корректировки r'' и, соответственно, значения δ_2'' (и, аналогично, δ_1'' , δ_1'):

$$r''' \geq u_k \xi \quad (7.4)$$

где r''' — откорректированное значение r'' .

Откорректированные с учетом этой формулы значения δ_1'' , δ_2'' , δ_i'' обозначим δ_1'' , δ_2'' , δ_i'' соответственно. Погрешность ξ_k может быть задана как относительная величина. В этом случае вместо r'' и r''' используют k'' и k''' — см. формулу (4.11). Если ξ зависит от содержания определяемого компонента, расчет выполняют отдельно для каждой из границ проектируемого допуска на содержание. В расчеты вводят значения ξ , характерные для каждого из содержания C_1 и C_2 , близких к δ_1'' и δ_2'' , соответственно. Принимаемое значение u_k зависит от условий задачи. Так, если достаточна достоверность, характеризующая вероятностью 0,95, то для так называемого двустороннего критерия значимости $u_k=2$, для одностороннего $u_k=1,65$. Односторонний критерий применяют, когда учитывают лишь вероятность выхода за поле допуска, двусторонний — когда учитывают еще и вероятность признать некондиционное вещество соответствующим рассматриваемому допуску.

Пример 4. Для условий, описанных в примере 1, предстоит скорректировать значения δ_1'' и δ_2'' с учетом точности результатов анализа, которую, как считают, можно будет обеспечить в условиях производства стандартизуемого вещества. Прогноз точности основан на обследовании, в результате которого установлено: систематической составляющей погрешности ξ можно пренебречь, а аналитический процесс настолько стабилен, что существенного изменения погрешностей во времени опасаться нет оснований. С учетом этого принято, что ξ зависит лишь от близости данных параллельных определений. Принимается, что множество анализов (их может быть сотни тысяч), которые будут выполняться в течение срока действия разрабатываемого стандарта на вещество, можно характеризовать средним квадратическим отклонением результата, среднего из трех параллельных определений $\sigma_k \leq 0,005\%$. (В данном и подобных случаях, по сути задачи следует рассматривать генеральное множество. Оценивать его параметры по относительно малой выборке рискованно не только из-за ее недостаточной представительности, но и потому, что она может быть недостаточно типичной). Принято, что $u_k=2$ (статистическая надежность 0,95). С учетом этого, подставляя значения в формулу (7.4), находим условие для корректировки r'' и соответственно δ_1'' и δ_2'' , т. е. $r'''=2 \cdot 0,005=0,01\%$. Так как условие (7.4) выполняется, корректировать δ_1'' и δ_2'' в данном случае нет необходимости: поскольку $r'''=r''$, можно принять, что $\delta_1''=\delta_1'$ и $\delta_2''=\delta_2'$.

Значения δ_1'' и δ_2'' , указанные с числом значащих цифр, определяемым значением r''' , принимают в качестве нормативов, характеризующих допуск на содержание данного компонента. Для одностороннего допуска расчеты выполняют, естественно, лишь для единственной его границы.

Иногда реализуется логарифмически нормальный закон распределения погрешностей результатов анализа. В этом случае, если имеются основания принять, что для интервала содержаний 2 σ погрешности результатов анализа не изменяются существенно (о противоположной ситуации — см. ниже), расчет выполняют по несколько измененной схеме [43, с. 24]. Достоверно судить об

отличии содержаний, лежащих вблизи границ допуска, например C_1 вблизи δ_1'' и C_2 — вблизи δ_2'' , можно при выполнении следующих условий.

Для границы δ_1'' :

$$|\hat{c}_1 - \delta_1''| \geq |\hat{c}_1/\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|, \text{ если } \hat{c}_1 > \delta_1''$$

и

$$|\hat{c}_1 - \delta_1''| \geq |\hat{c}_1\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|, \text{ если } \hat{c}_1 < \delta_1''$$

Для границы δ_2'' :

$$|\hat{c}_2 - \delta_2''| \geq |\hat{c}_2\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|, \text{ если } \hat{c}_2 < \delta_2''$$

и

$$|\hat{c}_2 - \delta_2''| \geq |\hat{c}_2/\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|, \text{ если } \hat{c}_2 > \delta_2''$$

Здесь $\Delta\hat{c}_1=\Delta\hat{c}_2$ — антилогарифм величины $u_k\sigma'_k$, где σ'_k — среднее квадратическое отклонение, характеризующее логарифмически нормальное распределение результатов анализа.

Определение $|\hat{c}_1 - \delta_2''|$ и $|\hat{c}_2 - \delta_2''|$ наименее достоверно, когда они близки к значению r . В этом случае для границы δ_1'' :

$$|\hat{c}_1 - \delta_1''| \approx r'' \geq |\hat{c}_1/\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|, \text{ если } \hat{c}_1 > \delta_1''$$

и

$$|\hat{c}_1 - \delta_1''| \approx r'' \geq |\hat{c}_1\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|, \text{ если } \hat{c}_1 < \delta_1''$$

Аналогично, для границы δ_2'' :

$$|\hat{c}_2 - \delta_2''| \approx r'' \geq |\hat{c}_2\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|, \text{ если } \hat{c}_2 < \delta_2''$$

и

$$|\hat{c}_2 - \delta_2''| \approx r'' \geq |\hat{c}_2/\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|, \text{ если } \hat{c}_2 > \delta_2''$$

С учетом этого можно найти условия для корректировки r'' и соответственно значений δ_1'' и δ_2'' .

Для границы δ_1'' :

$$r''' \geq |\hat{c}_1/\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|, \text{ если } \hat{c}_1 > \delta_1'' \quad (7.5)$$

и

$$r''' \geq |\hat{c}_1\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|, \text{ если } \hat{c}_1 < \delta_1'' \quad (7.6)$$

Для границы δ_2'' :

$$r''' \geq |\hat{c}_2\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|, \text{ если } \hat{c}_2 < \delta_2'' \quad (7.7)$$

и

$$r''' \geq |\hat{c}_2/\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|, \text{ если } \hat{c}_2 > \delta_2'' \quad (7.8)$$

Так как $|\hat{c}_1/\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1| < |c_1\Delta\hat{c}_1 - \hat{c}_1|$

и

$$|\hat{c}_2/\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2| < |\hat{c}_2\Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2|$$

то в общем случае, учитывая, что анализируемые содержания могут быть как больше, так и меньше граничных, корректировку r'' , а следовательно и δ_1'' и δ_2'' , следует производить с учетом необходи-

мости выполнения условий (7.5)—(7.8). Если погрешность результата анализа существенно изменяется при изменениях содержания определяемого компонента, то $\Delta\hat{c}_1 \neq \Delta\hat{c}_2$ (здесь $\Delta\hat{c}_1$ — антилогарифм величины $u_k\sigma'_{k(1)}$, а $\Delta\hat{c}_2$ — величины $u_k\sigma'_{k(2)}$, где $\sigma'_{k(1)}$ и $\sigma'_{k(2)}$ — средние квадратические отклонения, характеризующие логарифмически нормальные распределения результатов анализа для содержания C_1 и C_2 соответственно).

Пример 5. Пусть установлено, что содержание алюминия в иодиде натрия должно быть не более $6 \cdot 10^{-5}\%$, т. е. $\delta_i'' = 6 \cdot 10^{-5}\%$. С учетом точности результатов анализа производят корректировку величины r'' (равной в данном случае $1 \cdot 10^{-5}$). Достаточно надежно установлено, что σ'_k составляет относительно содержания 15%. Рассматривая концентрацию \hat{c}_1 , близкую δ_i'' , принимая предельную погрешность результата анализа равной $2\sigma'_k$ ($u_k=2$) и подставляя численные значения \hat{c}_1 , σ'_k , r'' в выражение (7.7), имеем следующее условие для корректировки r'' : значение $r''' \geq 1 \cdot 10^{-5} \cdot 2 - 1 \cdot 10^{-5}$ (здесь $\hat{c} = 1 \cdot 10^{-5}$; $\Delta\hat{c}_1 = 2$). Отсюда $r'' = r''' = 1 \cdot 10^{-5}\%$. Так как условие (7.7) выполняется, можно принять, что $\delta_i'' = \delta_i'''$; $r' = r'' = r'''$.

Может оказаться, что точность указания границ допуска, назначенная с учетом возможностей аналитической службы (значение r'''), такова, что это неприемлемо, например из-за ухудшения качества продукта. Так, может оказаться, что чистоту вещества надо характеризовать с указанием сотых долей процента (например, содержание основного вещества — не менее 99,98%), а возможности аналитиков таковы, что погрешность результата анализа характеризуется средним квадратическим отклонением 0,02%, т. е. предельная погрешность для вероятности 0,95 составляет около 0,04%. В подобных случаях возникает необходимость найти некоторое компромиссное решение, — согласовать желательное и возможное. Эта задача, как и задача о поле допуска, не имеет универсального решения. Некоторые пути устранения подобной несогласованности описаны в гл. 4 и разд. 7.4.

7.3. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Начальным этапом обычно должно служить выяснение уровня точности результатов анализа, которую можно будет обеспечить. Некоторые аспекты подхода к решению этой задачи обсуждены в начале разд. 7.2. После того, как получены подобные исходные данные, можно приступить к их сопоставлению с теми, которые характеризуют необходимую точность. Последние, как отмечалось, могут быть получены в результате рассмотрения официальных норм на содержание компонента, с учетом их обоснованности и ряда других обстоятельств (см. ниже). Как и при нормировании допуска на содержание, дальнейшие расчеты могут быть выполнены в двух вариантах: для условий, когда возможны и достаточны обобщенные оценки, и для условий, когда нужны индивидуальные оценки. В первом из этих вариантов нет необходимости разделять

но рассматривать случаи, когда резерв качества имеется или отсутствует. Это объясняется тем, что наличие резерва качества соответствующим образом отражается на положении кривой, характеризующей распределение контролируемых содержаний (см. рис. 12), а последнее учитывается в расчетах для решения типовых задач 7 и 8 (см. разд. 5.2). Во втором варианте наличие или отсутствие резерва качества надо учитывать. Наличие резерва, возможность сохранить или создать его в будущем должны быть обосновано доказаны.

При устойчивом резерве качества общий принцип выбора стандартизируемой точности состоит в том, что должно выполняться условие [43, с. 24, 31]

$$\xi_{\max} = u_k \sigma_k \leq lr = |\delta_t - \delta_i| \quad (7.9)$$

где δ_t — граница так называемого внутреннего допуска (аналогичного технологическому, например в машиностроении при контроле размеров изделий); δ_i — граница внешнего (стандартизованного) допуска (принято, что все частные погрешности, формирующие ξ_{\max} , оценивают вероятностно).

Таким образом, $l = |\delta_t - \delta_i|/r$ характеризует сколько раз укладывается значение r в интервале $|\delta_t - \delta_i|$ содержаний, которым описывается резерв качества. Отсюда погрешность $\sigma_{k,s}$, характеризующая стандартизованную точность

$$\sigma_{k,s} \leq lr/u_k \quad (7.10)$$

Пример 6. Для условий, приведенных в примере в разд. 4.2, норма δ_i содержания примеси алюминия в продукте — не более $6 \cdot 10^{-5}\%$ ($r = 1 \cdot 10^{-5}\%$). Резерв качества продукта характеризуется возможностью устойчиво выпускать его с содержанием, не превышающим $4 \cdot 10^{-5}\%$. С учетом этого назначен внутренний допуск на содержание: $\delta_t \leq 4 \cdot 10^{-5}\%$. Без учета резерва качества погрешность σ_k результата анализа (при $u_k=2$) не должна превышать $0,5 \cdot 10^{-5}\%$. С учетом резерва, принимая во внимание, что $l = |\delta_t - \delta_i|/r = 2 \cdot 10^{-5}\%$, находим, что $\sigma_{k,s}$ может быть назначена не превышающей $1 \cdot 10^{-5}\%$, т. е. вдвое большей.

Естественно, что в реальных условиях не каждая партия продукта попадает в зону, для которой характерен резерв качества. Для таких промежуточных случаев целесообразно принять тактику, изложенную на примере в разд. 4.2.

Когда резерва качества нет, и допуск на содержание нельзя изменить, ξ_{\max} приходится нормировать, исходя, в общем, из условий (4.14) и (4.15). Уточняя эти условия, заметим, что если реализуется логарифмически нормальный закон распределения погрешностей анализа, то достоверно судить о том, что содержание C_2 (оценкой которого является \hat{c}_2), находящееся вблизи верхней границы допуска, не превышает ее, можно при выполнении условий [43, с. 24]

$$|\delta_2 - \hat{c}_2| \approx r \geq \hat{c}_2 \Delta\hat{c}_2 - \hat{c}_2 \quad (7.11)$$

Здесь $\Delta\hat{c}_2$ — антилогарифм величины $u_k\sigma'_k$, где σ'_k — параметр логарифмически нормального распределения результатов анализа.

С учетом того, что $\Delta \hat{c}_2 = 10^{u_k \sigma'_k}$, имеем

$$\sigma_{k,S} \approx \frac{1}{u_k} \lg \left(\frac{r}{\hat{c}_2} + 1 \right) \quad (7.12)$$

что характеризует стандартизуемую точность результата определения C_2 . Для содержания C_1 (оценкой которого является \hat{c}_1), имеем, учитывая несимметричность доверительного интервала:

$$|\hat{c}_1 - \delta_1| \approx r \geq \frac{\hat{c}_1}{\Delta \hat{c}_1} - \hat{c}_1 \quad (7.13)$$

Здесь $\Delta \hat{c}_1$ — антилогарифм значения $u_k \sigma'_k$. Отсюда для этого содержания

$$\sigma'_{k,S} \leq \frac{1}{u_k} \lg \left[\frac{1}{(r/\hat{c}_1) + 1} \right] \quad (7.14)$$

Если для определения содержаний, соответствующих разным участкам поля допуска, характерны существенно разные погрешности, то расчеты необходимой точности выполняют отдельно для каждой из границ. После того, как найдено $\sigma_{k,S}$ или $\sigma'_{k,S}$, надо сопоставить эти величины с теми, которые характеризуют точность, которую можно реально обеспечить, т. е. с $\sigma_{k,R}$ или $\sigma'_{k,R}$. Если в результате сопоставления найдено, что $\sigma_{k,R} < \sigma_{k,S}$ или $\sigma'_{k,R} < \sigma'_{k,S}$, то в проект стандарта могут быть введены значения, стоящие либо в левой части этих неравенств (чем фиксируется уровень точности, которую можно обеспечить), либо в правой (что смягчает требования к аналитикам). Если же эти условия не выполняются, возникает задача о компромиссном согласовании точности результатов анализа, вытекающей из строгости нормы на содержание, и стандартизуемой точности (см. разд. 7.4).

Изложенное относится и к ситуациям, когда необходимы «точные» оценки содержания, т. е. когда кроме установления принадлежности вещества к определенной марке (сорт) надо достаточно точно знать содержание, даже находящееся внутри допуска, — см. разд. 3.2.2 и 3.2.3.

7.4. СОГЛАСОВАНИЕ НЕОБХОДИМОЙ И СТАНДАРТИЗУЕМОЙ ТОЧНОСТИ

Когда возможны и достаточны обобщенные оценки, согласование необходимой и стандартизуемой точности результатов анализа может быть достигнуто способом последовательных приближений на основе решений типовых задач, приведенных в гл. 5.

Когда необходимы индивидуальные оценки, следует учитывать формулы (4.14) и (4.15), обобщая которые можно принять, что при вероятностной оценке частных погрешностей результатов анализа, предельная погрешность $\xi_{\max, S}$, характеризующая стандар-

тизуемую точность, должна нормироваться с учетом необходимости удовлетворить условию

$$\xi_{\max, S} = u_k \sigma_{k,S} \leq r \quad (7.15)$$

если нет резерва качества, и

$$\xi_{\max, S} = u_k \sigma_{k,S} \leq lr \quad (7.16)$$

когда он имеется.

Выполнение условия (7.15) или (7.16) позволяет считать, что нормативы, характеризующие необходимую и стандартизуемую точность, согласованы для принятого значения доверительной вероятности P . Если эти условия не выполняются, то степень несогласованности может быть оценена снижением ранее принятой вероятности P до значения P^* . Последнее характеризует достоверность заключения о качестве вещества при сохранении значения показателя $\sigma_{k,S}$ стандартизуемой точности. Чтобы найти P^* , следует найти u_k^* — коэффициент, необходимый для того, чтобы характеризовать предельную погрешность результата анализа $\xi_{\max, S}$ в этом случае. В зависимости от того, имеется или нет резерв качества, u_k^* находят по формулам:

$$u_k^* = r/\sigma_{k,S} \quad (7.17)$$

$$u_k^* = lr/\sigma_{k,S} \quad (7.18)$$

Величина P^* здесь рассматривается как односторонняя доверительная вероятность, т. е. как вероятность, соответствующая риску потребителя. Ее значения для разных u_k^* приведены в табл. 4.

Дальнейшая тактика зависит от ситуации. Если проекты сопряженных стандартов рассматривают одновременно, то, в принципе, возможна корректировка как проектируемого допуска на содержание, так и норм точности анализа. Если же один из стандартов — действующий, то соответствующие нормативы приходится рассматривать как заданные аргументы: изменять можно лишь содержание проекта. Может оказаться, что изменение нормативов, содержащихся в проекте, с целью улучшить согласованность, не представляется возможным. Тогда остается лишь сформулировать рекомендацию о внесении изменений в сопряженный действующий

ТАБЛИЦА 4.

Значения u_k^* для разных P^*

u_k^*	P^*	u_k^*	P^*	u_k^*	P^*	u_k^*	P^*	u_k^*	P^*	u_k^*	P^*
0,00	0,500	0,90	0,816	1,80	0,964	0,50	0,692	1,40	0,919	2,30	0,989
0,10	0,540	1,00	0,841	1,96	0,975	0,60	0,726	1,50	0,933	2,40	0,991
0,20	0,580	1,10	0,864	2,00	0,977	0,70	0,758	1,64	0,950	2,50	0,994
0,30	0,618	1,20	0,885	2,10	0,982	0,80	0,788	1,70	0,955	2,60	0,995
0,40	0,655	1,30	0,903	2,20	0,986						

стандарт. Если и такие изменения невозможны, стандартизация содержания в виде данного допуска (или метода анализа с данными допустимыми погрешностями) не будет соответствовать своему назначению.

Вместе с тем, в ряде случаев возможно использование резервов. Иногда при критическом подходе выясняется, что допуск можно увеличить или указывать его границы с меньшим количеством значащих цифр. Переход от значений δ_1 , δ_2 или δ_i характеризуемых значением r , к другим, характеризуемым иным значением r (обозначим его r^*), осуществляется с учетом обычных правил округления (например, вместо 99,17 указывают 99,2%; здесь — $r=0,01\%$, $r^*=0,1\%$).

Что касается изменений в нормативных документах на методы анализа, то здесь вариантов тактики несколько больше. Иногда достаточно снизить систематическую составляющую общей погрешности результата анализа. Для этого можно предусмотреть, например, применение стандартных образцов или аналогичных по назначению средств. В ряде случаев целесообразно уменьшить составляющую, обусловленную различиями данных в сериях параллельных определений. В общем случае число параллельных определений (при исключении систематических погрешностей)

$$n = f\left(\frac{\delta_i - \hat{c}}{r}; \frac{\sigma_S}{\sigma_N}\right) \quad (7.19)$$

где $(\delta_i - \hat{c})/r$ характеризует близость оценок \hat{c} содержаний к границе допуска; σ_S/σ_N указывает, в каком соотношении находятся отклонения, характеризующие необходимую и стандартизируемую точность.

На рис. 44 приведены зависимости необходимого числа n параллельных определений от σ_S/σ_N для наиболее часто встречающихся значений $(\delta_i - \hat{c})/r$ [43, с. 31]. По ним можно определить значение n , при котором σ_S будет согласовано с σ_N . Так, если

$\sigma_S/\sigma_N=2$ и результат анализа должен выдаваться как среднее из двух параллельных определений, то с заданной достоверностью можно осуществлять контроль лишь содержаний, отстоящих от границы допуска на величину, превышающую 1,5 r . Чтобы столь же достоверно контролировать содержания, отстоящие от границы на величину r , необходимо выполнять не менее 4 параллельных определений. В зависимости от особенностей (значение

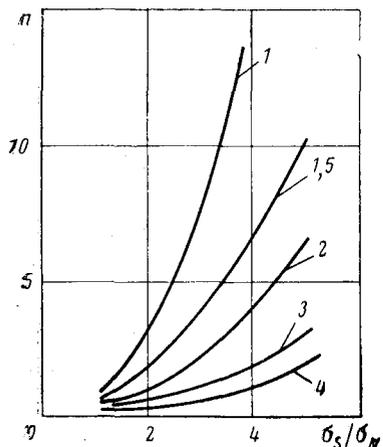


РИС. 44. Зависимость между n и σ_S/σ_N для значений $(\delta_i - \hat{c})/r$, равных 1; 1,5; 2; 3 и 4.

поля допуска, практическая возможность выполнять увеличенное число параллельных определений и т. п.) можно предписывать выполнять повышенное число таких определений всегда или лишь в случаях, когда содержания близки к границе допуска. Указывать одно и то же значение n для всего интервала 2δ оправдано лишь, если $2\delta \leq 10r$ (для одностороннего допуска берут некоторую условную вторую границу, определяемую диапазоном реально встречающихся содержаний). При $2\delta > 10r$ увеличение n целесообразно лишь для зоны менее достоверных заключений. Можно, как указывалось, попытаться также обсудить, допустимо ли пониженное значение P^* вблизи границы допуска. В качестве более радикального средства можно рассматривать замену метода анализа более точным.

В общем, поиск путей согласования в каждом случае обычно является особой и трудно формализуемой задачей. Накопление и обобщение соответствующего опыта может оказать существенную помощь в ее решении.

Если не удастся согласовать в нужной мере необходимую и стандартизируемую точность на основе описанных способов, то возможен компромисс: в стандарте можно указать приемлемые значения результатов анализа \hat{c}_d с учетом риска потребителя. Для этого следует принять во внимание, что при использовании недостаточно точных результатов анализа вблизи границ допуска образуются зоны пониженной достоверности заключений о качестве (принадлежности к марке, сорту и т. п.). Для левой границы δ_1 двустороннего допуска или для границы δ_1 одностороннего допуска с пределом «не менее...» протяженность такой зоны $\delta_1 + u_k \sigma_k$; для правой границы δ_2 двустороннего допуска или для границы δ_2 одностороннего с пределом «не более...» протяженность такой зоны $\delta_2 - u_k \sigma_k$. Протяженность этих зон увеличивается по мере возрастания несогласованности необходимой и стандартизованной точностей; за пределами этих зон достоверность заключений остается не ниже заданной. Во избежание неточных или спорных оценок качества, содержание, для которого результаты анализа оказываются в таких зонах, должно классифицироваться как несоответствующее норме. Интервал содержаний, для которого нет необходимости учитывать пониженную достоверность заключений, составляет, примерно

$$(\delta_1 + u_k \sigma_k) \leq \hat{c}_d \leq (\delta_2 - u_k \sigma_k) \quad (7.20)$$

Для одностороннего допуска используют левую часть выражения (7.20), если он задан как «не менее...», и правую часть, если он задан как «не более...». Соблюдение условия (7.20) важно при контроле веществ в лабораториях поставщиков. При контроле у потребителей браковочным нормативом является граница допуска.

Несколько более точным является выражение [43, с. 31].

$$(\delta_1 + u_k \sigma_k - 0,4r) \leq \hat{c}_d \leq (\delta_2 - u_k \sigma_k + 0,4r) \quad (7.20a)$$

Появление слагаемого $0,4r$ обусловлено округлением значений результатов анализа до последнего разряда, в соответствии с нормой содержания. Так, если эта норма задана как «не менее 99,5%», то все результаты анализов, превышающие 99,45%, следует округлять до десятых долей процента и признавать содержание соответствующим стандарту.

В относительно редких случаях, когда значение нормированного предела содержания совпадает с r (например, когда предел задан как «не более $1 \cdot 10^{-4}\%$ » или как «от 0,08 до 0,09%»), вместо r приходится подставлять значение $r^* = 0,1r$.

Ограничения, накладываемые формулами (7.20) и (7.20а), приводят к некоторому увеличению доли партий, ошибочно признанных не соответствующими норме содержания. Однако эта мера является вынужденной.

Выражения (7.20) и (7.20а) по сути являются расчетными для назначения внутренних допусков у поставщика, с целью обеспечить интересы потребителя, особенно если вещество имеет ответственное назначение.

Примеры расчетов для изучения согласованности необходимой и стандартизуемой (стандартизованной) точности, приведены в работах [57, 58].

7.5. СПОСОБЫ УКАЗАНИЯ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА

Одним из наиболее распространенных способов указания величин, характеризующих точность анализа, является нормирование их в виде допустимых расхождений, например, между данными параллельных определений. Они нередко назначаются на основе лишь экспертных оценок (учитывавших практически возможные возможности). Связь их со средним квадратическим отклонением, характеризующим распределение погрешностей анализа, в подобных случаях обычно не обсуждается. Такая ситуация особенно распространена при разработке отраслевых стандартов и стандартов предприятий (технологических инструкций) на методы анализа. Полагать, что таким образом назначенные допустимые расхождения тождественны статистическому параметру — размаху варьирования для некоторой известной доверительной вероятности, было бы неверным. С учетом отмеченного, ясно также что варианты построения норм точности в виде допустимых расхождений, схемы ее оперативного контроля и тому подобные системы с использованием допустимых расхождений в качестве «единицы счета» [59], являются корректными лишь в случаях, когда они основаны на определенной, известной и реализованной связи между значениями допустимых расхождений и стандартными математико-статистическими параметрами. Представляется обязательным, чтобы эта связь была приведена и обсуждена в пояснительных записках, прилагаемых обычно к проектам и описаниям методик анализа.

С учетом изложенного, целесообразно рекомендовать в качестве возможных вариантов указания нормативов точности следующие.

1. Оценка среднего квадратического отклонения, характеризующего средний результат анализа (с указанием числа данных, привлекаемых для его вычисления) или «отдельное определение».

2. Допустимые расхождения между наиболее отличающимися результатами анализа (данными определений).

3. Погрешности, характеризующие класс точности аналитического прибора, как измерителя содержания (а не некоторого сигнала, например электрического): основные и дополнительные. (Согласно ГОСТ 16263—70, класс точности средства измерений — это его обобщенная характеристика, определяемая пределами допускаемых основных и дополнительных погрешностей, а также другими свойствами средств измерений, влияющими на точность. Он характеризует свойства средств измерений в отношении точности, но не является непосредственным показателем точности измерений, выполняемых с помощью этих средств. Применительно к рассматриваемой задаче, это понятие аналогично понятию стандартизованной точности. Согласно этому же стандарту, основная погрешность характеризует средство измерений при испытаниях в нормальных условиях, дополнительная — ее изменение вследствие отклонения одной из влияющих величин от нормального значения или выхода за пределы области нормальных значений). Использование того или иного варианта должно определяться принципом целесообразности.

Для условий, когда признано целесообразным использовать допустимые расхождения, введем следующие обозначения.

При нормальном законе распределения погрешностей:

d — допустимые расхождения между наиболее отличающимися данными в ряду определений, выполненных одним аналитиком в одной лаборатории, с указанием числа параллельных определений n ;

d' — допустимые расхождения между результатами анализов, выполненных в одной лаборатории (например, текущих и контрольных);

D — допустимые расхождения между результатами анализов, выполненных в разных условиях (например, в лабораториях поставщика и потребителя).

При логарифмически нормальном законе распределения погрешностей:

d — допустимые расхождения между логарифмами значений наиболее отличающихся величин в ряду определений, выполненных одним аналитиком в одной лаборатории, с указанием числа параллельных определений n ;

d' — допустимые расхождения между логарифмами значений результатов анализов, выполненных в одной лаборатории (например, текущих и контрольных);

D — допустимые расхождения между логарифмами значений результатов анализов, выполненных в разных условиях.

Значения d вычисляют по формуле:

$$d = Q_{P,n}\sigma_{k,S} \quad (7.21)$$

где $\sigma_{k,S}$ — характеризует множество данных параллельных определений, которые будут выполняться стандартизуемым методом, при нормальном законе распределения погрешностей величина $\sigma_{k,S}$ относится к данным определений; при логарифмически нормальном — к их логарифмам; значение множителя $Q_{P,n}$ приведено в табл. 5.

Значения d' при равноточных результатах анализов вычисляют по формуле:

$$d' = Q_{P,m}\sigma_{k,S} \quad (7.22)$$

где $\sigma_{k,S}$ — характеризует множество результатов анализа, получаемых разными аналитиками в одной лаборатории в условиях использования стандартизуемого метода, при нормальном законе распределения погрешностей величина $\sigma_{k,S}$ относится к результатам анализа, при логарифмически нормальном — к их логарифмам; $m=2$ — число результатов анализов, которые будут сравниваться по критерию «укладки» в допустимые расхождения, например, при оценивании реально имеющего место расхождения результатов двух аналитиков; значение множителя $Q_{P,m}$ при различных P и $m=2$ и равноточных результатах анализа приведены ниже:

P	0,68	0,87	0,90	0,95	0,975	0,99
$Q_{P,m}$	1,41	2,14	2,33	2,77	3,17	3,64

Значения D при равноточных результатах анализов вычисляют по формуле:

$$D = Q_{P,m}\sigma_{k,S} \quad (7.23)$$

где $\sigma_{k,S}$ — характеризует множество результатов анализа, получаемых в разных лабораториях в условиях использования стандартизуемого метода, при нормальном законе распределения погрешностей величина $\sigma_{k,S}$ относится к результатам анализов, при логарифмически нормальном — к их логарифмам; $m=2$ — число сравниваемых результатов анализа; значения $Q_{P,m}$ находят по табл. 6.

Расчетные формулы для неравноточных результатов известны [60], однако целесообразность их применения при сравнении результатов анализов проблематична. Это обусловлено тем, что в

ТАБЛИЦА 5.

Значение $Q_{P,n}$ для различных P и n

n	$P=0,68$	$P=0,87$	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,97$	$P=0,99$
2	1,41	2,14	2,33	2,77	3,17	3,64
3	2,04	2,73	2,90	3,31	3,68	4,12
4	2,41	2,85	3,24	3,63	3,98	4,40
5	2,68	3,32	3,48	3,86	4,20	4,60

случае несовпадения результатов анализов (например, текущих и контрольных, у поставщика и потребителя) каждая из заинтересованных сторон, прежде всего повторяет, и не один раз, серию определений. В подобных случаях число параллельных определений, например в каждой из лабораторий, не настолько отличаются, чтобы из-за этого придавать результатам разные веса. Более того, полагать, что ближе к действительности тот результат, для получения которого было выполнено больше параллельных определений, было бы неверным. Здесь на первый план выходит правильность каждого из усредненных результатов.

Значения d , d' , D и $\sigma_{k,S}$ могут быть выражены и в виде относительных величин. Значения d , d' и D обычно нормируют отдельно для разных интервалов содержания определяемого компонента. При этом иногда допускают ошибку, не обращая внимания на совпадение границ, где изменяются допустимые расхождения и границ интервалов содержаний.

Пример 7. В стандарте установлены следующие интервалы содержания некоторого компонента, %: для марки A — менее 0,10, для марки B — от 0,11 до 0,50, для марки C — от 0,51 до 1,00. В этом случае было бы неправильным указывать допустимые расхождения в виде норм, привязанных к таким, например, интервалам содержаний: менее 0,10; 0,11—0,20; 0,21—0,50; 0,51—1,00%. Неправильным, так как не ясно, какими допустимыми расхождениями руководствоваться, если например, получено значение результата, среднего из нескольких параллельных определений, 0,50%. Здесь переход из марки в марку связан с необходимостью различать содержания 0,50 и 0,51%. Но для результата 0,50%, среднего из нескольких параллельных определений, допустимые расхождения — одни, а для 0,51% — другие. Лучше если в зоне вблизи границы, разделяющей две марки, допустимые расхождения — одни и те же. С учетом этого, для приведенного примера правильно назначить интервалы для разных значений допустимых расхождений, например так: менее 0,05; 0,05—0,20; 0,21—0,60; 0,61—1,2%.

Связь между точностью указания границ содержаний в стандарте на вещество и допустимыми расхождениями, как характеристиками стандартизуемой точности, легко прослеживается при сопоставлении формул (7.21) — (7.23).

Нормативы d , d' и D следует указывать как предельные, при превышении которых соответствующие результаты анализа считаются неприемлемыми.

Важной частью нормирования стандартизуемой точности является выработка рекомендаций, как поступать, если не удастся уложиться в нормативы допустимых расхождений и аналогичных показателей. Эта задача выходит за рамки тривиальных рекомендаций повторить анализ, имеющих широкое распространение. Такие рекомендации в известной мере объяснимы: прежде всего следует убедиться в том, что не допущены грубые промахи, обусловленные эпизодически действовавшими причинами. Они обычно достаточны, когда речь идет о допустимых расхождениях между данными параллельных определений одного аналитика (аналитического прибора). Но применительно к расхождениям результатов разных

аналитиков (приборов) и, особенно, лабораторий, одного лишь повторения анализов, конечно, недостаточно: надо выяснять, какой из отличающихся результатов менее правилен (как частный случай — могут быть неправильными оба). Проблема, следовательно превращается в проблему доказательства правильности того или иного результата (см. гл. 11).

Ограничиваясь здесь рассмотрением лишь допустимых расхождений в рядах данных параллельных определений, следует отметить, что если стандартом предписывается повторить анализ при превышении допустимых норм погрешностей, не устанавливая причины понижения точности, то должно быть дано и указание о том, что за окончательный должен приниматься средний результат по всем данным первого и повторного ряда (серий) определений, с исключением лишь грубых ошибок (промахов).

Приведенное обсуждение относилось к параметрам, характеризующим варьирование данных анализа. Рассматривая изолированное один результат, обычно трудно сказать, чем вызвано его неполное соответствие действительному значению: специфическими лишь для этого результата причинами, или же причиной, общей для результатов, получаемых в подобных условиях, или, наконец, сочетанием этих причин. Но как только мы начинаем рассматривать некоторое множество результатов, то кроме параметра, характеризующего их вариацию (например, среднего квадратического отклонения), надо выяснить, нет ли относительно постоянной составляющей общей ошибки — смещения определяемых содержаний от их действительных значений, характерного для всего множества результатов или его части. При нормировании показателей стандартизуемой точности эта задача не может быть оставлена без внимания. Нормирование той части общей погрешности, которая ответственна за правильность результатов анализа, требует, прежде всего, выбора определенной модели, описывающей действие ее систематических составляющих, а затем нормирования их допустимых значений (см. разд. 8.1).

7.6. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ПРОЕКТОВ СТАНДАРТОВ

Результаты анализа ситуации, изложенные в разд. 7.1, действительно свидетельствовали о необходимости осуществить, наряду с выработкой научно-методических рекомендаций, комплекс соответствующих организационных мероприятий. При их планировании было очевидным, что совершенствование всего множества нормативно-технических документов на вещества и методы их испытаний не может быть осуществлено в виде разового акта. Поэтому было признано целесообразным практические шаги начать с государственных стандартов, а из их числа — с наиболее важных, совершенствуя стандарты по мере пересмотра действующих и разработки проектов новых.

В апреле 1969 г. Госстандарт СССР рассмотрел вопрос «О нормативах точности в стандартах на сырье и материалы и стандартах на методы испытаний их состава и физико-химических свойств». В решении [61] было отмечено, что создание метрологически обоснованных и взаимосогласованных систем стандартов на сырье и продукцию и стандартов на методы испытаний является важной народно-хозяйственной задачей в деле дальнейшего повышения качества и надежности промышленной продукции. Организационной формой деятельности по согласованию нормативов точности в стандартах на вещества и на методы их анализа стала обязательная метрологическая экспертиза проектов наиболее важных вновь разрабатываемых и пересматриваемых государственных стандартов, введенная указанным решением Госстандарта СССР. Порядок ее проведения и методика (применительно к получению индивидуальных оценок) регламентированы в настоящее время нормативно [58, 62].

Метрологическая экспертиза проектов стандартов — это анализ и оценивание технических решений по метрологическому обеспечению стандартизуемых объектов [62]. В свою очередь, метрологическое обеспечение, согласно ГОСТ 1.25—76 «Государственная система стандартизации. Метрологическое обеспечение. Основные положения», — это установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности измерений (об определении термина единство — см. ГОСТ 16263—70). С учетом стандартизованного определения, одной из важнейших составляющих метрологического обеспечения деятельности аналитической службы является такое, казалось бы чисто аналитическое понятие, как методика количественного анализа. В этом, однако, нет противоречия: описание методики, по сути, является правилом выполнения операций, необходимых для получения результата анализа — измерения.

Не касаясь общих задач метрологической экспертизы [62], отметим специфические для случаев, когда ей подвергают проекты стандартов на вещества и на методы их анализа.

При экспертизе проектов стандартов на вещества необходимо, в общем, установить: имеются ли для стандартизованного содержания (интервала содержаний) каждого из компонентов стандартизованные методики анализа; корректно ли, в метрологическом понимании, установлены нормы содержания компонентов (так, как отмечалось, границы двустороннего допуска следует указывать, как правило, с одинаковым количеством значащих цифр; поле допуска и точность указания его границ не должны быть близкими, например «от 0,2 до 0,3%»; границы между содержаниями, определяющие их принадлежность к той или иной марке, и содержания, при которых «скачком» изменяется значение допускаемых погрешностей, особенно в виде допускаемых расхождений, — не должны совпадать); насколько согласованы необходимая точность

(по данным экспертизы стандарта на вещество) с точностью, предписываемой сопряженным стандартом на метод анализа данного вещества.

При экспертизе проектов стандартов на методы анализа необходимо установить: правильно и единообразно ли применены термины, относящиеся к предмету экспертизы; все ли виды погрешностей из числа тех, которые могут стать существенными при работе по стандартизуемой методике, нормированы в проекте; насколько согласованы стандартизуемая точность (с учетом содержания предыдущего пункта) с необходимой точностью (значение которой определяется сопряженным стандартом на вещество); предусмотрено ли применение средств (методов, систем) для контроля соблюдения стандартизованной точности.

Подобная экспертиза наиболее эффективна, когда осуществляется на ранних стадиях разработки стандарта. Ее полезность может быть проиллюстрирована типичными примерами, приведенными в литературе [57, 63, 64]. Приведем еще несколько примеров [65].

Многие стандарты, особенно на методы анализа реактивов, продуктов органического и неорганического синтеза, вообще не содержат норм точности. Разработчики стандартов объясняют это тем, что при изготовлении таких веществ имеется резерв качества. Однако наличие этого благоприятного обстоятельства и его сохранение в течение срока действия стандарта, обычно не доказываются в пояснительных записках разработчиков к проектам стандартов.

Часто значения приведенных норм точности, например допустимых расхождений, слабо обоснованы: например, установлены на основе недостаточной типичных выборок, бывает — даже по данным лишь одной лаборатории. Значения допустимых расхождений иногда рассчитывают по формуле, справедливой для двух параллельных определений, хотя предписывается выполнять 3—5 таких определений.

Во многие стандарты, технические условия и технологические регламенты на сырье, процессы и продукцию химических производств заложены такие методики, которые в принципе не могут обеспечить необходимую точность результатов анализа. К их числу относится большая группа стандартов и технических условий на определение содержания основных компонентов в продуктах волюметрическим методом с визуальной индикацией конца титрования по такому варианту, который не позволяет надежно уловить момент изменения окраски раствора. Другая большая группа стандартов предусматривает недостаточно точное визуальное сравнение со шкалами цвета и мутности растворов, окрасок индикаторных бумаг. В производстве сложных удобрений по азотно-серно-кислотному способу весьма важен контроль значения pH среды в последовательных реакторах (это значение надо выдерживать в пределах $\pm 0,5$). Между тем в соответствующем технологическом

регламенте предусмотрен, по сути, полуколичественный метод контроля с помощью лакмусовой бумаги.

Часто низкий уровень точности, предусмотренной нормативно-техническим документом, определяющим выполнение анализа, очевиден и без детальных расчетов. Так, для определения содержания карбамида в сточных водах предусмотрено применение грубого метода, хотя даже относительно небольшое увеличение содержания этого вещества в них может привести к крайне неблагоприятным технологическим и биологическим последствиям. Недостаточен уровень унификации аналитических методик. Так, для определения свободной кислотности в минеральных удобрениях действовавшие на конец 1975 г. стандарты предусматривали применение пяти разных индикаторов, хотя только один из них дает четкий переход окраски растворов; для определения P_2O_5 — три метода.

При экспертизе выявляется (но не всегда, к сожалению, удается устранить) общий недостаток большинства стандартов на методы анализа и аналогичных им нормативно-технических документов — слабое внимание к обеспечению и контролю правильности результатов.

Приведенные примеры, подтверждая выводы, сделанные в результате анализа состояния дел (см. разд. 7.1), свидетельствуют о важности квалифицированной экспертизы как действенного средства его улучшения. Важно также то, что многие разработчики стандартов еще до передачи проекта на экспертизу принимают во внимание требования, которые будут проконтролированы экспертами. Во многих случаях такие требования начинают учитывать независимо от того, будет ли представлен проект на экспертизу. Подобное повышение культуры разработки стандартов во многом зависит от того, насколько экспертиза квалифицирована и носит активный характер (разработка руководств, анализ выявляемых недостатков, их обоснование с разработчиками проектов стандартов, конструктивные рекомендации с целью сблизить необходимую и стандартизуемую точность, консультации, семинары и т. п.).

Эффективность экспертизы в сочетании с подобной деятельностью может быть подтверждена и обобщенными показателями. Применительно к стандартизации продукции химической промышленности и методов ее анализа эти показатели таковы [64, 65]. При экспертизе около 900 проектов стандартов, содержащих более 6,2 тыс. сопряженных нормативов, доля несогласованных нормативов на стадии экспертизы первой редакции проекта составляла около 36%. После экспертизы и учета рекомендаций экспертов она снизилась до 6%. Аналогичными данными характеризуются результаты экспертизы стандартов, относящихся к продукции нефтехимической и лесохимической промышленности, сырья и продукции черной и цветной металлургии, целлюлозно-бумажной промышленности, а также к нерудным ископаемым и строительным материалам. Это обеспечило, для ранее не согласованных норма-

тивов, снижение вероятности неверно оценить качество веществ вблизи границы допуска с 0,3–0,4 до 0,05. В целом для более чем 2 тыс. проектов государственных стандартов согласованность (по показателям, характеризующим погрешности в рядах параллельных определений) удалось достигнуть для 96% сопряженных нормативов по сравнению с 47% в исходной ситуации. Другим важным общим результатом экспертизы является увеличение внимания к обеспечению правильности результатов анализа (включение в стандарты предписаний о применении стандартных образцов и т. п.). Наконец следует отметить, что ее результаты подтверждают вывод [2] о необходимости и целесообразности разработок проектов стандартов на вещества и методы их испытаний, как процессов, согласованных во времени и основанных на единых методологических принципах.

Пока экспертизе подвергается лишь небольшая часть проектов государственных стандартов и совсем малая — прочих. Развитие подобных работ продолжает оставаться актуальной задачей, в том числе применительно к стандартам СЭВ и других международных организаций, а также — к нормированию и контролю предельно допустимых концентраций загрязнений окружающей среды.

ГЛАВА 8

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Данные о реально обеспечиваемой точности результатов количественного анализа, по возможности критически оцененные и обобщенные, необходимы при проектировании лабораторий и участков аналитической службы, аналитических приборов, при планировании разработок новых методик и суждении о достоинствах разработанных методик, при стандартизации методик, выдержавших практическую апробацию, расчетах риска поставщиков и потребителей материалов и в других случаях (подробнее — см. конец гл. 9). В связи с важностью такой информации, в настоящей главе обсуждена задача об оценивании реально обеспечиваемой точности, а в гл. 9 сделана попытка обобщить и критически рассмотреть данные о такой точности применительно к различным группам веществ. Представлялось также важным показать, что при выполнении химических анализов наблюдается ситуация, отличающаяся от тех, которые характерны для «классических» видов измерений, например измерений массы, линейно-угловых, электриче-

ских и др. Принципиально важное отличие состоит в том, что, как правило, в химическом анализе отсутствуют резервы точности или их трудно привести в действие. Так, если при измерениях длины неприемлема точность, обеспечиваемая обычной линейкой, то ее можно заменить более точным средством измерения, например штангенциркулем. Если и последнее не устраивает — можно использовать микрометр и т. д., — вплоть до лазерного интерферометра. Поэтому в подобных условиях задача состоит обычно лишь в выборе подходящего средства измерения из арсенала имеющихся. Что касается количественного анализа, то, конечно, имеются разные методики, не только «обычные», но и прецизионные. Однако даже при использовании прецизионных методик правильность реально получаемых результатов не всегда соответствует ожидаемой. Кроме того, применение подобных методик часто приводит к потере других важных качеств анализа, например возможности получить его данные в приемлемые для технолога сроки.

8.1. ОСОБЕННОСТИ ЗАДАЧИ

Точность результата количественного анализа, как отмечалось, можно характеризовать вероятностью того факта (события), что действительное содержание находится в некотором интервале значений, описываемом формулой (3.1). Если эта вероятность задана (например, $P=0,95$), то задача сводится к отысканию наилучшей оценки погрешности ξ результата анализа, предельное значение которой ξ_{\max} далее подлежит оцениванию с учетом значения вероятности P .

Общие требования к качеству оценок заключаются, как известно, в том, что оценки должны быть состоятельными, несмещенными и, желательно, — эффективными. Оценка является: состоятельной, если с увеличением числа опытов, выполненных с целью ее получения, она приближается к действительному значению оцениваемой числовой характеристики; несмещенной, если определена без систематической погрешности; эффективной, если обладает наименьшей дисперсией по сравнению с другими возможными оценками той же числовой характеристики. К сожалению, указанные требования к качеству оценок выполняются не всегда. В связи с этим необходимо рассмотреть задачу оценивания ξ_{\max} (при заданной P) более подробно.

8.1.1. Оценивание предельной погрешности

В общем случае ξ_{\max} есть результат действия случайных и неисключенных систематических погрешностей (см. разд. 3.1). Последние могут быть рассмотрены как величины, поддающиеся детерминированному или вероятностному оцениванию.

Обсудим, насколько смещается оценка, если пренебречь неисключенными систематическими погрешностями результатов анализа. Это необходимо знать во многих важных случаях, например, когда надо определить реальную точность результатов анализов, или разумно нормировать допустимые погрешности стандартных образцов или образцовых аналитических приборов. Когда имеются основания рассматривать неисключенную систематическую погрешность результатов анализа как величину постоянную для некоторых условий, предельная погрешность результата анализа (если известны характеристики генеральной совокупности) равна $u_k \sigma_k + \varepsilon k$. Если пренебречь слагаемым ε , то оценка k_{\max} значения ξ_{\max} будет смещенной. Рассмотрим, как она будет изменяться вследствие этого, приняв в качестве характеристики изменения величину k_{\max}/ξ_{\max} . Когда значением ε не пренебрегают, это отношение равно единице. Расчеты могут быть выполнены по формуле

$$k_{\max}/\xi_{\max} = u\sigma/(u\sigma + \varepsilon) \quad (8.1)$$

На рис. 45 приведены данные расчетов по этой формуле; принято $u=2$ (наиболее частая ситуация, $P=0,95$), $\sigma=1$, значения ε выражены в долях σ . Из данных рис. 45 (линия 1) следует, что если предел погрешности есть $u\sigma + \varepsilon$, то пренебрежение систематической составляющей, численно равной, например $0,3\sigma$, приводит к тому, что вместо $k_{\max}/\xi_{\max}=1$ получают $0,87$, т. е. оценка k_{\max} оказывается заниженной против действительного значения ξ_{\max} на 13%. Если пренебречь значением $\varepsilon=\sigma$, когда $\varepsilon/\sigma=1$, занижение достигает 30%.

Когда ε оценивают на основе вероятностного подхода, надо знать закон распределения неисключенных систематических погрешностей. Если можно говорить о небольших неисключенных остатках таких погрешностей и этих остатков несколько, то принимают [60], что закон распределения подобных остатков — равномерный (равной вероятности). Применительно к практике химических анализов такие исходные посылки чаще всего не реализуются. Есть основания принять, что в этом случае характерна реализация по крайней мере трех видов распределения неисключенных систематических погрешностей (как правило — численно равных или превосходящих случайные погрешности в сериях определений, выполненных в практически одинаковых условиях): нормального, логарифмически нормального и равномерного.

Расчет смещения получаемых оценок, которое возникает, если пренебречь вкладом неисключенных систематических погрешностей в общую погрешность, для нормального распределения последних, может быть проведен с учетом того, что здесь $\xi_{\max} = u\sqrt{\sigma^2 + \varepsilon^2}$ (принято, что доверительные вероятности при оценке предельных зна-

чений $u\sigma$ и $u\varepsilon$ — одни и те же). В этом случае

$$k_{\max}/\xi_{\max} = \sigma/\sqrt{\sigma^2 + \varepsilon^2} \quad (8.2)$$

На рис. 45 (линия 2) приведены данные расчетов по этой формуле; как и в предыдущем случае, принято, что $\sigma=1$, значения ε выражены в долях σ . Из данных рис. 45 следует, что если предел погрешности есть $u\sqrt{\sigma^2 + \varepsilon^2}$, то пренебрежение систематической составляющей, численно равной, например $0,3\sigma$, приводит к оценке k_{\max} , заниженной против действительного значения ξ_{\max} на 4%.

При логарифмически нормальном законе распределения неисключенных систематических погрешностей суммарная погрешность может быть представлена как

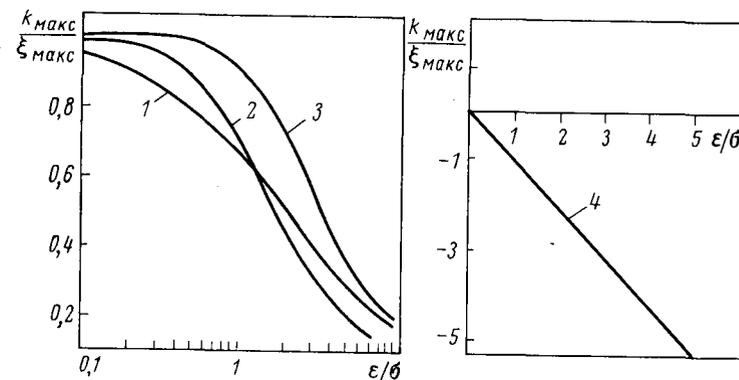
$$\xi_{\max} = u\sqrt{\sigma^2 + (\lg \varepsilon)^2} \quad (8.3)$$

(поскольку логарифмы ε распределены по нормальному закону), если принять, что квантили u распределений, характеризующих значениями σ и $\lg \varepsilon$, примерно равны. Тогда

$$k_{\max}/\xi_{\max} = \sigma/\sqrt{\sigma^2 + (\lg \varepsilon)^2} \quad (8.4)$$

График этой зависимости приведен на рис. 45 (линия 4). Принято, что $\sigma=1$, значения ε выражены в долях σ , а также, что в области малых содержаний не может быть отрицательных погрешностей, превышающих 100% от определяемого содержания. Левая часть графика ограничена с учетом этого обстоятельства: поскольку в области отрицательных значений $|u\sqrt{\sigma^2 + (\lg \varepsilon)^2}| \leq \leq 100\%$ (здесь σ и ε выражены в процентах), то при $u=2$ это означает, что не может быть оценок отрицательных значений общей погрешности $\sqrt{\sigma^2 + (\lg \varepsilon)^2}$, модуль которой больше 50% (в области положительных значений подобных ограничений нет). Указанному ограничению соответствует область отрицательных значений ε/σ ,

РИС. 45. Зависимость k_{\max}/ξ_{\max} от ε/σ для ситуаций, описываемых формулами 8.1 (1), 8.2 (2), 8.11 (3) и 8.4 (4).



* В дальнейшем индекс k , указывающий на то, что речь идет о погрешностях результатов испытаний (в нашем случае — анализов), опущен.

начинающаяся от $|\epsilon| = 50\%$, если случайная составляющая общей погрешности равна нулю. В этой области пренебрежение систематической составляющей приводит к относительно быстрому монотонному занижению оценки k по сравнению с ξ_{\max} . При $\epsilon=0$ значения k_{\max} и ξ_{\max} совпадают, а далее, по мере увеличения ϵ , соответственно возрастает модуль отношения k_{\max}/ξ_{\max} , т. е. смещение оценки k_{\max} значения ξ_{\max} выражается уже не в долях ξ_{\max} , а в величинах, кратных ей. Так, при $\epsilon/\sigma=5$ (что часто бывает при определениях малых содержаний) пренебрежение ϵ приводит к пятикратному занижению оценки общей погрешности по сравнению с ее действительным значением.

Что касается равномерного закона распределения неисключенных систематических погрешностей, то [60]

$$\Delta = K S_{\Sigma} \quad (8.5)$$

где Δ — граница погрешности результата измерения (без учета знака); K — коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешности; S_{Σ} — оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения.

$$K = [t_{P,n} S(\bar{A}) + \theta] \left/ \left[S(\bar{A}) + \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\theta_i^2}{3}} \right] \right.$$

где θ — граница неисключенной систематической погрешности (без учета знака).

$$\theta = a \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\theta_i^2}{3}}$$

где θ_i — граница i -й неисключенной систематической погрешности; $a=1,1$ для $P=0,95$.

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S^2(\bar{A}) + \sum_{i=1}^m \frac{\theta_i^2}{3}} \quad (8.6)$$

Для параметров генеральной совокупности указанную формулу можно представить как (используя принятые нами обозначения):

$$\xi_{\max} = K' \xi \quad (8.7)$$

соответственно

$$K' = (u\sigma + \epsilon) / [\sigma + \sqrt{\epsilon^2/3}] \quad (8.8)$$

$$\xi = \sqrt{\sigma^2 + \epsilon^2/3} \quad (8.9)$$

При $u=2$ и $\sigma=1$ формулы (8.8) и (8.9) принимают вид

$$K' = (2 + \epsilon) / [1 + \sqrt{\epsilon^2/3}] \quad (8.8a)$$

$$\xi = \sqrt{1 + \epsilon^2/3} \quad (8.9a)$$

и тогда

$$\xi_{\max} = [(2 + \epsilon) \sqrt{1 + \epsilon^2/3}] / [1 + \sqrt{\epsilon^2/3}] \quad (8.10)$$

и при принятых допущениях

$$\frac{k_{\max}}{\xi_{\max}} = \frac{2(1 + \sqrt{\epsilon^2/3})}{(2 + \epsilon) \sqrt{1 + \epsilon^2/3}} \quad (8.11)$$

График зависимости (8.11) приведен на рис. 45 (линия 3).

Сопоставление зависимостей, приведенных на рис. 45, показывает, что наиболее быстро смещение оценок растет при суперпозиции нормального распределения случайных и логарифмически нормального — неисключенных систематических погрешностей. Область малых положительных отношений ϵ/σ обычно важна при нормировании допустимых погрешностей стандартных образцов, или результатов анализов, привлекаемых для контроля правильности серийных, или для нормирования погрешностей образцовых аналитических приборов. В этой области наименьшее смещение оценок наблюдается при суперпозиции нормального распределения случайных и равномерного — неисключенных систематических погрешностей.

В связи с обсуждаемой задачей следует подчеркнуть важность учета реального закона распределения неисключенных систематических погрешностей. Безосновательное принятие предположения о нормальном распределении неисключенных систематических погрешностей (чаще всего практикуемое) приводит к ошибочным оценкам. Нередко такое предположение пытаются подтвердить тем, что «нет оснований отвергать соответствующую статистическую гипотезу». Но в подобных случаях упускается из вида, что при малой выборке с равным успехом может не быть оснований отвергать гипотезу и о других распределениях [56].

8.1.2. Оценивание частоты появления больших и малых погрешностей

Практически важно знать не только ξ_{\max} — границу возможной общей погрешности, но и как часто будут появляться общие погрешности разной величины, в долях ξ_{\max} .

Если каждая из составляющих, т. е. σ и ϵ , распределена по нормальному закону, то по такому же закону распределена и общая погрешность $\xi = \sqrt{\sigma^2 + \epsilon^2}$. Более сложные случаи, когда σ распределена по нормальному, а ϵ — по логарифмически нормальному закону или равномерно. Здесь необходим учет вида распределений частных составляющих общей погрешности. В связи с особой практической важностью рассмотрим более подробно случай, когда ϵ рассматривают как постоянную величину [66]. Такие ситуации встречаются когда надо оценить, можно ли в принципе получать правильные результаты при использовании той или иной методики, в том числе вновь разработанной или применяемой, при конт-

роле качества анализов, при нормировании допустимых погрешностей стандартных образцов и образцовых аналитических приборов.

Известно, что при наличии постоянной систематической составляющей ε распределение результатов смещается относительно того, которое реализуется при отсутствии ε . Так, при нормальном распределении случайных погрешностей и постоянной ε наблюдается ситуация, графически представленная на рис. 46, а. При этом распределение результатов, относительно нового центра, остается нормальным. Однако по отношению к действительному значению содержания C (а это по существу задачи — достоверно определить содержание — и представляют интерес) распределение деформируется. Это объясняется тем, что в половине всех случаев, когда знаки случайной и систематической погрешностей, присущих каждому результату, различны, происходит частичная или полная их компенсация, а в другой половине, когда знаки совпадают, — их сложение. (Еще раз подчеркнем, что случайная погрешность, присущая данному результату, есть случайно возникшая разность между действительным и найденным значениями измеряемой величины, а среднее квадратическое отклонение характеризует распределение таких погрешностей). В итоге распределение результатов, нормальное относительно смещенного значения (рис. 46, б, пунктирная линия), становится иным относительно действительного содержания. Оно может принять, например, форму, показанную сплошной линией (рис. 46, б), когда положительная систематическая погрешность численно равна σ . Таким образом, сплошная линия, приведенная на рис. 46, б, есть график распределения результатов, каждому из которых присущи случайная погрешность (изменение ее значения и знака при многократных повторениях подчиняется определенному закону, например, нормальному) и систематическая погрешность (в данном случае — положительная и численно равная σ).

Из графика, приведенного на рис. 46, б, следует, что при появлении подобной систематической погрешности резко возрастает число существенно неточных результатов. Так, известно, что при нормальном распределении погрешностей около 16% всех результатов имеют погрешность, численно превышающую $1,4\sigma$, причем, половина из них — положительную (так как отрицательные и положительные отклонения равновероятны). Если возникла положи-

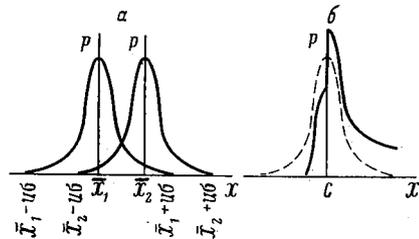


РИС. 46. Распределение результатов анализов:

а — относительно среднего значения \bar{X}_1 , не смещенного действием систематической погрешности, и смещенного значения \bar{X}_2 ; б — относительно действительного содержания C (сплошная линия) при наличии систематической погрешности.

тельная систематическая погрешность, численно равная σ , то для половины указанных результатов (с положительными отклонениями) общая погрешность возрастает, так как случайная и систематическая погрешности имеют одинаковые знаки. Это означает, что около 8% всех результатов будут иметь положительную погрешность в пределах, численно равных не $(1,4 \div 3,0)\sigma$, а $(2,4 \div 4,0)\sigma$. К чему приведет такая ситуация, можно показать, приняв, что результаты анализов считаются непригодными, если их погрешность больше ξ_{\max} , равной например $2,5\sigma$ (этому соответствует вероятность появления одного непригодного результата на 100). При наличии неисключенной положительной систематической погрешности ε , численно равной σ , вместо одного непригодного результата на 100, можно обоснованно ожидать восьми.

Кривую, приведенную на рис. 46, б, часто аппроксимируют, особенно когда выборка относительно невелика, кривой распределения результатов, промежуточного между нормальным и логарифмически нормальным, а в предельных случаях — кривой, описывающей логарифмически нормальное распределение. С учетом этого можно принять, что оценка распределения погрешностей анализа, как логарифмически нормального, является в подобных случаях следствием относительно больших положительных систематических погрешностей при ограниченных отрицательных (более подробно — см. разд. 8.2)*.

Оценка последствий пренебрежения систематической погрешностью, с учетом ее знака, может быть выполнена, конечно, и для ее отрицательных значений.

Приведенное обсуждение дает представление о сложности оценивания реальной точности результатов анализа, так как практически все рассмотренные ситуации в практике возможны.

8.2. ГРАНИЦЫ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Оценим, каковы границы возможных в принципе погрешностей количественного анализа. Примем, для простоты, что при вероятностном оценивании предельная погрешность ξ_{\max} равна удвоенной оценке соответствующего параметра распределения: так, для нормального закона $\xi_{\max} = u\sigma$ (примем $u=2$).

Рассмотрим сначала область малых значений определяемых содержаний. Как отмечалось в разд. 8.1, предел действительной погрешности, выраженной в процентах относительно содержания,

* Противоречивость данных о виде распределения погрешностей при определении вблизи предела обнаружения нередко связана с тем, что не принимается во внимание различие между распределением погрешностей измерения выходного сигнала относительно его среднего значения для данной серии измерений (например, при многократном определении содержания в одной и той же пробе одним аналитиком, в одной лаборатории), — оно обычно нормальное, — и распределением значений полной (общей) погрешности ξ относительно значения действительного содержания C в пробе.

$\xi_{\max} = [(\hat{c}-C)/C] \cdot 100\%$, в области ее отрицательных значений не может опуститься ниже 100%. По-видимому, с учетом этого было, в частности, предложено [67], считать нижней границей применимости метода анализа то содержание, при определении которого ξ_{\max} достигает 100% (отн.). Однако в области малых содержаний нередко наблюдаются погрешности в несколько сотен процентов и более. Столь большие погрешности могут быть, с учетом изложенного, только положительными. Как следствие, распределение таких погрешностей является асимметричным, с «хвостом» в сторону положительных значений.

Зависимость ξ_{\max} от ξ/C , для фиксированного C , приведена на рис. 47. Она показывает, что при малых относительных погрешностях вплоть до $|\xi_{\max}| = C$, в общем, нет оснований отвергать гипотезу о симметричности доверительных пределов. При $|\xi_{\max}| > C$ расширение доверительных пределов в сторону отрицательных значений теряет физический смысл (для $u=2, P=0,95$); они расширяются при возрастании ξ_{\max} только за счет их положительной части. Пример такой ситуации приведен в разд. 9.5, он относится к межлабораторному эксперименту по определению малых примесей — загрязнений вод в образцах с известным их содержанием.

Принимая во внимание изложенное, можно обсуждать особенности определения малых (в аналитическом смысле) содержаний не только в связи с их значением (со значением C), но с учетом отношения ξ/C . Например, если бы для определения содержаний некоторых элементов порядка сотых долей процента использовали гравиметрический метод (относительная погрешность в подобных случаях достигает 30—50%), то здесь реализовалась бы особенность, характерная для определения, с использованием физико-химических методов, содержаний, считающихся действительно малы-

ми на современном этапе (например, порядка десятитысячных долей процента): асимметричные доверительные пределы. Однако при использовании методов, более подходящих для определения малых содержаний, когда можно получить относительно малые значения ξ/C (например 10%), определения содержаний порядка сотых долей процента будут характеризоваться симметричными доверительными пределами. Это может оказаться важным при установлении точности, которой характеризуются определения тех или иных содержаний.

Итак, в области малых содержаний, с учетом отмеченных выше особенностей трактовки понятия «малые содержания», граница погрешности может составлять (для $P=0,95$) от минус 100% (относительно содержания C) до весьма больших положительных значений.

Рассмотрим теперь другой конец интервала: содержания около 100%. Здесь значения относительных и абсолютных погрешностей практически совпадают и обычно малы по сравнению с определяемым содержанием. По существу задачи, в этом участке интервала важны отношения не ξ/C , а $\xi/(1-C)$. Так, если содержание основного вещества нормировано как «не менее 99,8%» и оно определяется непосредственно (а не как 100% минус сумма определяемых примесей), то безразлично, составляет ли ξ 0,01 или 0,1%, и соответственно, ξ_{\max} 0,02 или 0,2%. Т. е. безразлично, составляет ли отношение $[\xi_{\max}/(1-C)] \cdot 100\%$, относительно $1-C$, 10 или 100%.

При непосредственном определении содержания основного компонента возможны не только отрицательные погрешности (занижение результатов анализа), но такие положительные, что полученный результат анализа превысит 100%. Так, при определении содержания основного компонента (близкого к 100%) в продукте — какой-либо кислоте титриметрическим методом возможен результат 100,1% (пример подобной ситуации приведен в разд. 9.4.1 — определение основного вещества в борной кислоте). Однако в подобных случаях следует отличать заключение о действительном содержании от результата анализа. В приведенном примере результат получен как 100,1%, но заключение о действительном содержании должно быть сформулировано как $\leq 100,0\%$, так как действительных содержаний более 100% быть не может.

Зависимость ξ_{\max} от $\xi/(1-C)$, для фиксированного значения $1-C$, приведена на рис. 48. Завышение результатов в области содержаний, близких к 100%, при правильно выбранной методике, выполнении анализа в соответствии с описанием такой методики и хороших реактивах, обычно относительно невелико. Относительной малости завышения по сравнению с занижением способствует то, что получение результата, существенно превышающего 100%, является сигналом о неблагополучии, в связи с чем принимаются соответствующие меры (получение результата, меньшего 100%, не всегда может служить столь же определенным сигна-

РИС. 47. Зависимость ξ_{\max}/C от ξ/C в области малых содержаний.

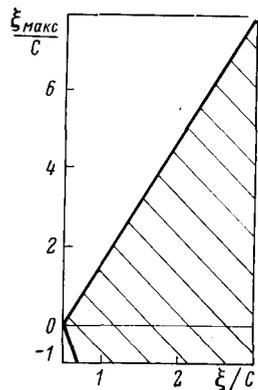
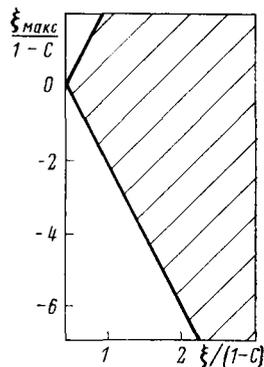


РИС. 48. Зависимость $\xi_{\max}/(1-C)$ от $\xi/(1-C)$ в области содержаний, близких к 100%.



лом). Это отражено на рис. 49: на оси ординат диапазон положительных значений ограничен по сравнению с диапазоном отрицательных.

Принимая во внимание изложенное, можно говорить об особенностях определения содержаний, близких к 100%, не только в связи с их значением (со значением C), но и с учетом отношения $\xi/(1-C)$. Например, если бы для определения некоторого основного вещества пришлось использовать фотоколориметрический метод (пример гипотетический), когда относительная погрешность результата составляет, например, 5%, то при содержании основного вещества около 95% реализовалась бы та же особенность, которая характерна для определения содержания 99,9%, гравиметрическим методом, когда погрешность составляет, например, около 0,05%.

Из приведенного рассмотрения следует, в частности, что если погрешность результата определения малых содержаний составляет 30—50% и более, то при массовых определениях возможна значительная доля существенно завышенных результатов анализа, возрастающая по мере увеличения погрешности в области ее положительных значений. Другое следствие: если чистота вещества оценивается путем определения содержания основного компонента, а погрешность результата составляет относительно величины $100\% - C$ (где C — содержание основного компонента, %) 30—50% и более, то при массовых определениях может быть значительной доля заниженных результатов анализа, возрастающая по мере увеличения модуля отрицательных погрешностей. Если о чистоте судят по содержанию примесей или основного вещества, то в обоих случаях при массовых определениях возможна значительная доля заниженных оценок чистоты, возрастающая по мере увеличения положительных погрешностей определения примесей и (или) отрицательных (по модулю) погрешностей определения основного вещества.

Для участков интервала содержаний, промежуточных между рассмотренными двумя крайними, обычно можно принять, что примерно $1\% < \xi/C < 10\%$ (относительно C). При таких относительных погрешностях и принятых значениях $u=2$ ($P=0,95$) в общем нет оснований отвергать гипотезу о симметричности доверительных пределов для погрешностей результатов определений. Как и понятия «малые содержа-

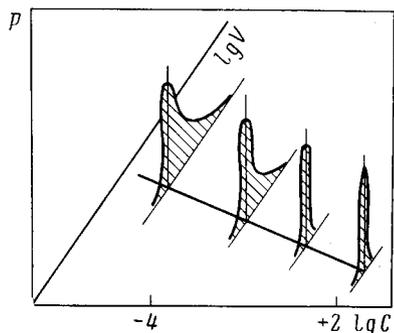


РИС 49. Изменение закона распределения погрешностей анализа при переходе от малых содержаний к промежуточным и высоким.

ния» и «содержания, близкие к 100%», понятие «промежуточный интервал содержаний» должно здесь трактоваться в связи не столько с содержанием, сколько с отношением ξ/C или $\xi/(1-C)$.

Характер изменения закона распределения погрешностей анализа в участках интервала содержаний, условно отнесенных к малым, промежуточным и высоким (в трактовке, приведенной выше), схематически представлен на рис. 49.

8.3. РАЗНОВИДНОСТИ ЧАСТНЫХ ЗАДАЧ

Чтобы судить о реальной точности, часто выполняют анализ одних и тех же проб одними и теми же методами в нескольких лабораториях. Так было сделано, например, при изучении точности химического анализа мартеновских шлаков [68]. Оказалось, что во многих случаях расхождения значительны. Это привело авторов [68] к заключению о несоответствии точности контроля требованиям производства. Однако в примечании редакции было отмечено, что выводы о точности и надежности того или иного метода анализа могут делаться только на основании всестороннего и тщательного изучения его научных основ и что сопоставление данных различных лабораторий для оценки метода недостаточно и может привести к необоснованным заключениям. Поэтому оно должно иметь лишь вспомогательное значение.

Приведенный пример иллюстрирует некоторую неоднозначность в понимании сущности проблемы. Это связано с нечетким подразделением двух задач: одной — изучения причин, влияющих на точность определений, а также принципиальных возможностей того или иного метода в отношении точности, и другой — оценивания точности, обеспечиваемой, например, при массовом контроле в производственных условиях. Первая задача должна решаться на основе соответствующих специальных дисциплин (аналитическая химия, спектроскопия и др.), при необходимости — с привлечением методов планирования эксперимента и обработки его результатов. Однако опыт показывает, что на стадии разработки и первичной апробации той или иной методики не всегда удается выявить все возможные причины, влияющие на точность определений. Кроме того, условия работы каждой из лабораторий, применяющих данную методику, в той или иной мере отличаются друг от друга и от первоначальных. Поэтому возникает вторая задача, отличная от предыдущей, — оценить реально обеспечиваемую точность. Именно она является в данном случае предметом обсуждения.

В соответствии с задачей исследования возможна различная группировка исходных данных. Так, можно интересоваться, насколько «в среднем» согласованы данные параллельных определений, и тем, насколько «в среднем» различаются результаты, получаемые аналитиком в разное время. Может представлять интерес, какую из нескольких потенциально пригодных методик следует применять, чтобы получать более правильные результаты, и т. п.

С учетом этого целесообразно разграничить разновидности частных задач.

Примем сначала, что методика (или ее вариант) и объект анализа заданы. При этом объект будем считать заданным в том смысле, что композиция проб однотипна, она если и изменяется, то не настолько, чтобы погрешности результатов зависели от этого. Сначала рассмотрим группу частных задач, относящихся к оцениванию погрешностей данных, полученных в течение относительно короткого интервала времени.

Начнем с самого нижнего уровня — уровня отдельного аналитика (когда определения выполняют с помощью анализатора состава, например автоматического титратора, таким уровнем является уровень отдельного прибора). Если результат анализа получается как среднее из данных нескольких параллельных определений, то наиболее простым элементом массива (множества) данных, привлекаемых для оценивания точности, являются данные каждого параллельного определения — уровень l_1 . (Под термином «параллельные определения» подразумеваются два или более определений содержания данного компонента в одной и той же аналитической пробе, выполненные в номинально одинаковых условиях: по одной и той же методике, одним и тем же лицом, в течение относительно короткого интервала времени, с использованием одних и тех же аппаратуры, реактивов, воды, приспособлений, при номинально стабильных внешних условиях — температуре, влажности, иногда уровне фоновых загрязнений воздушной среды и т. п. Аналогичное понятие относится и к эксплуатации анализатора состава, если он работает в режиме параллельных определений.)

Следующим, если идти по иерархической схеме снизу вверх, является результат анализа, полученный отдельным аналитиком (прибором) по данным параллельных определений, — уровень l_2 . Если результат анализа выдается по данным одного определения (что иногда практикуют при аналитическом контроле технологических процессов), то $l_2 = l_1$. На уровнях l_1 и l_2 величинами, представляющими интерес, обычно являются те, которые характеризуют рассеяние данных в сериях параллельных определений (например, оценка среднего квадратического отклонения $s_{1,2}$), и оценка $\Delta_{1,2}$ смещения средних результатов от их действительных значений (индексы здесь и ниже соответствуют индексам уровней, двойное обозначение связано с возможностью выдачи результатов анализов по данным одного определения — см. выше).

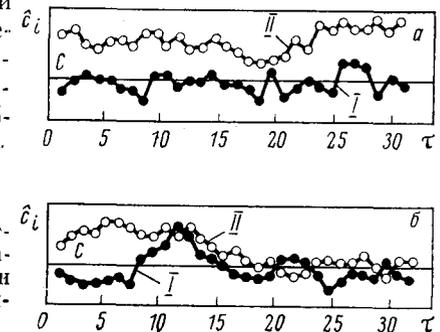
Третий уровень — l_3 , характеризует ситуацию в данной лаборатории. Здесь могут представлять интерес обобщенные значения $s_{1,2}$ и $\Delta_{1,2}$ по данным всех аналитиков (приборов), значения s_3 и Δ_3 , характеризующие, соответственно, распределение отклонений частных средних, представленных каждым аналитиком (прибором), от общего среднего, и смещение этого общего среднего от действительного содержания, значение общей погрешности с учетом вклада $s_{1,2,3}$ и $\Delta_{1,2,3}$.

Наконец, можно рассматривать положение дел в группе лабораторий — уровень l_4 . На этом уровне могут представлять интерес все величины из числа относящихся к уровню l_3 для каждой из лабораторий и их обобщенные значения для всей группы. Постановка подобных задач должна осуществляться методически корректно. Так, не всегда достаточно характеризовать отличия средних по лабораториям от общего среднего оценкой среднего квадратического отклонения. Нередко важно решить, какие из различающихся средних результатов более верны (эта задача — совершенно отличная от статистической задачи о выделении резко отклоняющихся данных). С учетом этого можно конкретизировать содержание задач, которые могут представлять интерес на уровне l_4 : найти обобщенные значения $s_{1,2}$ и $\Delta_{1,2}$, s_3 и s_4 по данным всех лабораторий; установить, насколько различаются значения указанных величин и важны ли эти различия практически; рассмотреть отличия средних по каждой из лабораторий от общего среднего, а также смещение Δ_4 этого общего среднего от действительного содержания; решить, можно ли, с учетом цели исследования, характеризовать подобные отличия обобщенными параметрами s_4 и Δ_4 , или же надо решить, какие из взаимно отличающихся средних результатов из числа представленных той или иной лабораторией более правильны, или какие частные данные более типичны.

Рассмотрим задачи, по изменению ошибок во времени.

На уровне l_1 обычно трудно выделить составляющую погрешности, изменяющуюся в течение интервала времени, в котором выполняется группа (например, пара) определений. Однако со временем эта составляющая может проявиться. Как следствие, на уровне l_2 могут различаться результаты анализа одной и той же (например, контрольной) пробы, получаемые в разные дни одним и тем же лицом, как средние из данных нескольких параллельных определений. С учетом этого на уровне l_3 могут представлять интерес обобщенные оценки подобных колебаний по данным всех (или некоторой части) аналитиков, работающих в данной лаборатории, а на уровне l_4 — по данным всех (или некоторой части) аналитиков, работающих в группе лабораторий. Может, наконец, представлять интерес задача о том, нет ли относительно медленных или практически постоянных смещений результатов анализа относительно действительного содержания (о значениях Δ). Подобные смещения чаще всего прихо-

РИС. 50. Схема формирования и действия общей погрешности результата анализа при относительно устойчивом (а) и относительно неустойчивом (б) состоянии процесса анализа.



дится изучать на уровне I_3 , так как обычно они общие для условий данной лаборатории.

Схема всех подобных ситуаций показана на рис. 50. На этом рисунке по оси абсцисс отложены интервалы времени, например дни месяца. По оси ординат в некотором масштабе отложены результаты анализа одной и той же пробы с достаточно достоверно известным содержанием C определяемого компонента; значение C нанесено на график в виде линии, параллельной оси абсцисс. На графике отложены две группы данных — I и II. Это могут быть, например, средние результаты, получаемые двумя аналитиками (по данным нескольких параллельных определений каждый), или средние результаты, получаемые в каждой из двух лабораторий. Траектория ситуации легко может быть распространена на случай более чем двух групп сравниваемых данных. Подразумевается, что контрольная проба, периодически анализируемая, например ежедневно, внешне ничем не отличается от очередных проб, поступающих на анализ, и аналитик не знает, оперирует ли он с очередной или контрольной пробой. Такая организация обследования позволяет считать, что выводы характеризуют действительное положение дел, в нашем случае — реально обеспечиваемую точность результатов анализа. Для наглядности точки на графиках соединены. Смещение каждой из них относительно действительного значения (C) определяется общей погрешностью. Последняя формируется двумя причинами: во-первых, кратковременными, обычно сравнительно небольшими флуктуациями условий анализа, во-вторых, постоянными для некоторой группы данных (рис. 50, а — группа данных II) или сравнительно медленно изменяющимися причинами (рис. 50, б — группа данных I приблизительно с 1 по 7 день, группа данных II — с 1 по 17 день).

Из данных, приведенных на рис. 50, следует, что оценка погрешностей в результатах анализа, выполненная по данным за 1—2 дня (или им аналогичным), является достаточно объективной лишь при относительно устойчивом характере расположения получаемых результатов (рис. 50, а), — близких к действительному содержанию (группа данных I на рис. 50, а) или имеющих примерно постоянное смещение (группа данных II на рис. 50, а). В остальных случаях (рис. 50, б) оценивается, по сути, состояние на день (период) проверки. Устойчивость же как раз и должна изучаться, постулировать ее заранее можно только при наличии достаточных оснований.

Когда число участников (лабораторий, аналитиков) достаточно большое, но нет возможности накопить данные за относительно длительный период, обобщение по времени иногда пытаются заменить обобщением «в пространстве» за относительно короткий промежуток времени, т. е. используя данные всех участников. Основой для такого подхода является предположение о том, что отличия результатов в одной лаборатории (у одного аналитика) за длительный период и отличия результатов разных лабораторий

(аналитиков), зафиксированные в течение некоторого интервала времени, описываются одними и теми же законами и одинаковыми параметрами этих законов. Такая посылка не всегда верна, поэтому возможность соответствующего допущения должна быть обсуждена.

Наконец, возможны задачи об изменении погрешностей при изменении определяемых содержаний, о сравнении всех представляющих интерес ситуаций применительно к использованию разных методов, о значениях погрешностей при различных комбинациях, например «метод — содержание определяемого компонента», «метод — лаборатория» и т. п. Техника планирования экспериментов в подобных случаях и статистического оценивания их результатов разработана достаточно полно [28]¹.

Изложенное выше обсуждалось в предположении, что имеется возможность оценивать смещение результатов анализа от действительного содержания, например имеются вещества с достаточно достоверно установленным содержанием. Если же такой возможности нет, то в общем случае доступно лишь оценить, насколько согласованы результаты разного происхождения (например, разных лабораторий, или получаемые в разные дни или с использованием разных методик и т. п.). Иногда отсутствие экспериментальных возможностей удается компенсировать тщательным логико-профессиональным анализом (например, обсуждением возможности соосаждения, поглощения влаги и т. п.). Близость данных разных лабораторий, как известно, не всегда может служить подтверждением их правильности (или же неправильности результата, отличающегося от большинства других). Это, хотя и в меньшей степени, относится и к случаям применения «принципиально различных методов», когда исходят из посылки, что вероятность получить общую для разных методов погрешность относительно мала.

8.4. ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНЫМ ДАННЫМ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные данные, привлекаемые для суждения о реально обеспечиваемой точности результатов испытаний (в нашем случае — анализов), должны удовлетворять следующим условиям: это должны быть независимые и случайные величины — в значении этих терминов, используемом в теории вероятностей*; принятая модель изучаемой генеральной статистической совокупности (например, нормальность распределения) должна соответствовать реальности; для суждения о наличии и значении систематических погрешностей, а также о характере их действия (относительно постоянные, меня-

* Случайной, как известно, называют всякую переменную величину, различные значения которой имеют определенные вероятности появления. Если ряд распределений одной случайной величины X_1 остается неизменным при всех значениях другой величины X_2 , то величину X_1 называют независимой от X_2 .

ющиеся) необходимо иметь возможность сравнивать оценки результатов с содержанием, установленным с достаточным приближением к действительному значению; данные должны быть представительными и типичными.

Практически эти условия выполняются не полностью.

Статистическая случайность результатов анализа часто искажается отбрасыванием части информации: аналитик критически относится к полученным им данным и, если сочтет нужным, вносит необходимые по его мнению коррективы (исключает сомнительный результат, повторяет анализ и т. п.). Еще в большей степени проявляется такой подход, если предстоит, например, сравнение с результатами, полученными в другом месте, так как прежде чем выдать официальный результат, его обычно тщательно рассматривают, сопоставляют данные разных исполнителей, повторяют в сомнительных случаях и т. п. Иногда нарушается и статистическая независимость результатов, если данные предыдущего анализа этой же пробы или показатели на промежуточных стадиях определения известны аналитику. Это иногда наблюдается, например, при выполнении нескольких параллельных определений.

Известные затруднения создаются и при обосновании модели генеральной статистической совокупности. Опыт показывает, что постулировать нормальное (или логарифмически нормальное) распределение результатов анализов можно не всегда. Более того, нередко встречаются неисключенные, относительно крупные, общие для одной или нескольких серий определений погрешности, которые приводят к получению резко асимметричных распределений, распределений с двумя-тремя максимумами и т. п. [2]. В подобных случаях, как известно, приходится обеспечивать получение большой дополнительной информации для обоснованного установления закона распределения таких погрешностей, либо получать оценки с помощью непараметрических методов.

Для выполнения третьего условия необходимо, строго говоря, располагать веществами-мерами содержания компонентов, которые к сожалению, не всегда имеются. В подобных случаях в качестве меры правильности, за неимением лучшего, приходится принимать среднее содержание компонента, установленное по данным авторитетной лаборатории или нескольких лабораторий — участников коллективной проверки. Близость результатов разных лабораторий, строго говоря, не полностью гарантирует их правильность. Известны случаи, когда несколько лабораторий представляли согласующиеся данные, а одна — отличающиеся, и, тем не менее, именно последние впоследствии оказывались верными.

С учетом изложенных замечаний следует признать, что значения погрешностей, которые могут быть вычислены путем использования данных аналитических архивов, внутри- и межлабораторных проверок и другими способами, являются, вероятнее всего, заниженными (этот вывод не должен рассматриваться как отрицание полезности изучения подобных данных).

Представительность данных достигается надлежащим объемом выборки. Однако кроме представительности следует обеспечить и их типичность (репрезентативность). Так, если квалифицированному обследованию, с использованием достаточной выборки, подвергнута деятельность лучших (худших) лабораторий, то полученные данные могут быть представительными, т. е. достаточно хорошо отражающими состояние дел в обследованных лабораториях. Но они недостаточно репрезентативны, поэтому распространять оценку ситуации, например, на все лаборатории отрасли было бы в данном случае неверным.

Как показывает опыт, если источники грубых ошибок исключены, то при прочих равных условиях (метод, лаборатория, группа лабораторий) относительная погрешность (в долях или процентах от определяемого содержания) обычно зависит от содержания определяемого компонента. Не случайно допустимые расхождения, являющиеся, чаще всего, опытными нормами, во всех стандартах на методы анализа коррелированы именно с содержанием определяемого компонента. Поэтому при оценивании фактической точности уместно прежде всего искать и сопоставлять данные, характеризующие подобные связи. Учитывая это, обычно оценивают и обсуждают подобные связи для двух наиболее важных ситуаций, характеризующих качество работы «первичных ячеек» (определений, выполненных в течение относительно короткого промежутка времени каждым аналитиком, прибором при анализе данного вещества тем или иным методом) и качество работы лабораторий — организационно обособленных участков аналитической службы, в тех же условиях.

В первом случае принято говорить о внутрилабораторных погрешностях, во втором — о межлабораторных. Иногда приходится встречать возражения против подобных терминов. Их пытаются мотивировать тем, что все погрешности, в том числе межлабораторные, возникают внутри каждой из лабораторий, чьи данные сопоставляются с данными других [69, с. 263]. Это, конечно, верно, но и тривиально. Термин «межлабораторные», имея преимущество краткости, отражает то исторически сложившееся обстоятельство, что такие относительно крупные погрешности чаще всего вскрываются при сопоставлении данных разных лабораторий. Поэтому, используя этот термин, следует понимать, что речь идет о погрешностях, общих для серий результатов, получаемых в тех или иных условиях в течение некоторого интервала времени. Известны [70], хотя и не получили распространения, термины, пожалуй, более адекватные: внутренние и внешние оценки погрешностей результатов анализа.

Итак, конечной целью в данном случае является нахождение погрешностей, характеризующих реально обеспечивающую точность испытаний химического состава той или иной группы веществ и связь этих величин с концентрацией определяемого компонента.

В число веществ, точность анализа которых следовало бы оценить, желательно включить наиболее важные материалы, имеющие массовое применение, а также вещества, анализируемые для целей охраны среды и здравоохранения.

Что касается круга методов анализа, то, безусловно, следует учитывать тенденцию к замене «классических» методов промышленного анализа физико-химическими и физическими, автоматизацию аналитического контроля на основе использования подобных методов и достижений приборостроения. Естественно поэтому, что сведения о точности, обеспечиваемой при использовании новых методов определения состава, важны для правильной оценки перспективы.

Вместе с тем, значительный интерес представляет изучение точности и применительно к традиционным методам. Они находят и будут находить применение как средство массовых определений состава. Многие из них служат для градуирования при эксплуатации аналитических приборных комплексов, а также для установления состава стандартных образцов. Наконец, чтобы определить выигрыш в точности при переходе к автоматическому контролю надо знать ее отправной уровень. Техника планирования эксперимента и обработки результатов в подобных случаях разработана, в общем, достаточно полно (например, [28, 36, 48] и др.). Некоторые особенности обсуждаются ниже.

Что касается представления результатов, то оно осуществляется по-разному. Наиболее распространены два способа графического представления находимых коррелятивных связей: в координатах $\lg s - \lg C$ (где s — оценка средней квадратической погрешности по данным внутри- и межлабораторного эксперимента, C — содержание компонента) и в координатах $\lg v - \lg C$ (где v — коэффициент вариации). Для удобства по осям обычно наносят значения величин в логарифмическом масштабе, а не их логарифмов. Часто предпочтительней использование координат $\lg v - \lg C$, это позволяет непосредственно судить о том, какую часть составляет параметр s , характеризующий распределение погрешностей, от определяемого содержания. Кроме того, для большинства широко распространенных физических методов и многих физико-химических методов анализа, например спектрального, активационного и других, общепринято характеризовать погрешности значением коэффициента вариации. Переход от одной системы координат к другой легко осуществить, принимая во внимание, что $v = (s/C)/100\%$ (отн.) и $s = vC/100\%$ (абс.).

В дальнейшем изложении обычно использована система координат $\lg v - \lg C$. Чтобы избежать излишней индексации, коэффициент вариации, полученный по данным внутрилабораторного эксперимента, обозначен символом v , а для условий межлабораторного эксперимента — символом V (аналогично — s и S). Учитывая приближенный характер зависимостей и то, что $\hat{c} \approx C$, по оси абсцисс отложены значения C .

Кроме графического, естественно, возможно и представление подобных связей в виде уравнений (например, уравнений линий регрессии).

РЕАЛЬНО ОБЕСПЕЧИВАЕМАЯ ТОЧНОСТЬ

Улучшается ли со временем реально обеспечиваемая точность?

Ответ на этот вопрос не может быть однозначным. Во-первых, следует принять во внимание наличие двух параллельных процессов: одного — совершенствования методов и аппаратуры, разработки средств контроля правильности результатов анализа, в особенности стандартных образцов, и другого — усложнения композиции традиционных групп веществ из числа подлежащих анализу и включения в это число новых веществ: полимерных материалов и других органических продуктов; сложных сплавов на основе ранее не применявшихся цветных металлов; материалов, применяемых в современной радиоэлектронике; минерального сырья, обычно имеющего весьма сложный состав; веществ, подлежащих контролю для целей охраны окружающей среды, и многих других. Во-вторых, необходим ответ не общего характера, а применительно к той или иной группе веществ.

Что касается выводов, которые можно сделать по итогам оценивания, то желательно основывать их не только на суждениях специалистов и отдельных примерах, но и на количественных показателях, значения которых найдены в результате обобщения достаточно массовых данных. К сожалению, таких данных не много, и они не всегда столь информативны, как может показаться на первый взгляд. Несмотря на это, получение подобных выводов, могущих дать хотя бы ориентиры, представляется полезным.

9.1. ЧЕРНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СПЛАВЫ

Обзор целесообразно начать с черных металлов и их сплавов, так как соответствующие данные наиболее полны и поэтому можно обсудить представляющие интерес закономерности.

9.1.1. Массовые производственные анализы

Еще в 50-х гг. отмечалось, что фактические значения погрешностей, характеризующих качество данных параллельных определений («мокрыми» методами), выполняемых одним аналитиком, меньше или равны тем, которые соответствуют официальным нормативам [71—73]. Это легко объяснимо: если подобные данные

различаются больше, чем допускается нормативом, то их не выпускают за стены лаборатории и оперативно принимают меры с целью исправить положение. С учетом этого, в качестве верхней границы таких погрешностей могут быть приняты значения, рассчитанные исходя из норм допустимых расхождений, приводимых в стандартах. Зависимость между погрешностями и определяемым содержанием применительно к анализу материалов черной металлургии (а также цветных металлов и сплавов и ряда групп минерального сырья), исходя из нормативов стандартов СССР и ряда других стран, приведена в [2, 74]. Там же содержатся данные, характеризующие необходимую точность, вытекающую из норм содержания компонентов в стандартах на материалы. (В работах [2, 74] использованы полулогарифмические координаты, чтобы более наглядно показать характер увеличения относительной погрешности по мере уменьшения определяемого содержания.) Соответствующая усредненная зависимость между значениями коэффициента вариации и содержанием приведена на рис. 51 (линия 1). Массовое обследование, выполненное в середине 70-х гг. [75], подтвердило предыдущие результаты: на рис. 51 линия 2, полученная обработкой данных работы [75], практически совпадает с линией 1.

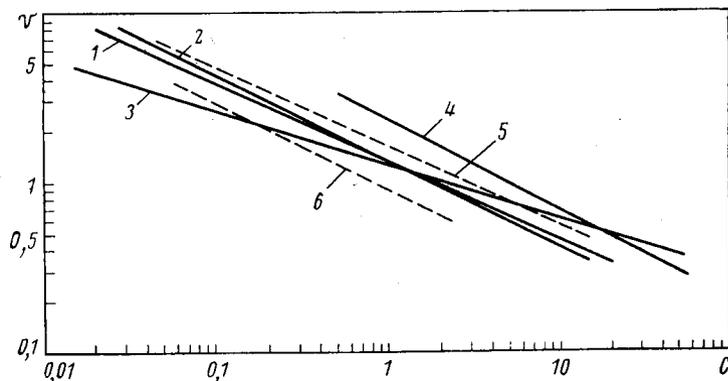
Указанные зависимости могут быть описаны формулой

$$\sigma = a\sqrt{C} \quad (9.1)$$

где a — некоторый коэффициент.

Подобное выражение впервые было приведено в работе [76] применительно к погрешностям анализа минерального сырья, нормированным в виде допустимых расхождений. (В [76] приведено выражение, которое в принятых нами обозначениях может быть представлено как $v = a\sqrt{C}$. С учетом того, что $v = (\sigma/C)100\%$, это выражение приводится к формуле (9.1) после преобразований.)

РИС. 51. Зависимость между v и C при выполнении массовых анализов черных металлов по данным работ [2, 74] (1); [75] (2); [81] (3); [82] (4); [83] (5) и [84] (6).



Коэффициент a в формуле (9.1) численно равен σ_0 — среднему квадратическому отклонению при $C=1\%$. Формуле (9.1) соответствует, после преобразований, выражение

$$\lg v = -0,5 \lg C + \lg v_0 \quad (9.2)$$

где v_0 — коэффициент вариации при $C=1\%$.

В общем же виде подобные зависимости могут быть описаны формулами

$$\lg v = -p \lg C + \lg v_0 \quad (9.3)$$

$$\lg V = -p \lg C + \lg V_0 \quad (9.3a)$$

где $p=1-k$; k — угловой коэффициент в формуле

$$\lg \sigma = k \lg C + \lg \sigma_0$$

получаемой после логарифмирования выражения $\sigma = \sigma_0 C^k$.

Значение v_0 изменяется от 0,6 до 1,8 при определениях разных элементов в чугунах и сталях (повышенные значения относятся к более трудно определяемым элементам). Коэффициент p для относительно более простых определений близок к 0,5, для более сложных (руды, ферросплавы), оставаясь в среднем близким к 0,5, колеблется в более широких пределах [69]. Эволюция точности определений кислорода и азота в сталях может быть оценена сравнением данных, приведенных в работе [77], результаты обработки которых приведены в работах [2; 43, с. 46; 78; 79].

Кроме зависимостей 1 и 2 на рис. 51 приведены зависимости 3 [81] и 4 [82]. Различие в положении прямых 1, 2 и 3, 4 может быть объяснено недостаточной представительностью данных или реально различающимся уровнем точности, обеспечиваемой в тех или иных условиях.

В связи с широким использованием методов эмиссионного спектрального анализа представляет интерес оценить соответствующие данные. Это осуществлялось неоднократно, начиная с первых же этапов применения методов, так как необходимо было обеспечить их конкурентоспособность с ранее использовавшимися методами не только по быстрдействию или производительности, но и по точности получаемых результатов.

Для методов с фотографической регистрацией спектра коэффициент вариации v , характеризующий внутрилабораторные погрешности, по данным многочисленных исследований, колеблется в пределах $2 \div 7\%$. Использование специальных приемов, применение высокостабильных источников возбуждения и прецизионной аппаратуры для регистрации спектра в сочетании с тщательной подготовкой проб позволяет уменьшить v до 1% , в том числе и при анализе больших содержаний (рис. 51, зависимости 5 и 6). Зависимость 5 получена по данным более 4,3 тыс. сопоставлений результатов текущих анализов с контрольными, она объединяет данные текущих химических и квантометрических анализов углеродистых, низколе-

гированных и высоколегированных нержавеющей сталей [83]. Эти данные, по-видимому, несколько завышены, так как включают и погрешности результатов контрольных анализов. Зависимость b относится к условиям квантометрического анализа углеродистых сталей [84]. По данным работы [69, с. 120], погрешности, характеризующие близость данных параллельных отсчетов, существенно меньше по сравнению с характерными для массовой практики. Это, по-видимому, так, но важнее обратить внимание на то, что погрешность результата спектрального анализа (среднего из нескольких определений) зависит не только от близости отсчетов при параллельных определениях, но и от вариаций состояния проб, от погрешности построения и от стабильности градуировочной характеристики. С учетом этого реальную ситуацию для массовых условий можно, по-видимому, характеризовать зависимостью, промежуточной между 5 и 6 на рис. 51.

Что касается реальных межлабораторных погрешностей, характерных для массовых производственных анализов, то опубликованных данных прямых экспериментов, к сожалению, мало. В работе [81] приведены обобщенные оценки межлабораторных погрешностей при анализе не только черных, но и цветных металлов и сплавов, а также неметаллических веществ (руды, шлаки), но эти данные, как отмечает и автор [81], не очень представительны. Кроме того, в работе [81] не указано, относятся ли эти данные к массовым или прецизионным определениям. Оценки, приведенные в работах [85, 86], относятся к массиву, состоявшему примерно из 700 средних результатов, полученных при межлабораторных экспериментах, около 200 таких результатов, содержащихся в свидетельствах к стандартным образцам, и около 1,5 тыс. результатов, данные обработки которых приведены в стандартах Американского общества испытаний материалов (ASTM) E350—70÷E353—70. Около 90% этих результатов характерны для массовых анализов, поэтому можно полагать, что они достаточно хорошо характеризуют соответствующий уровень точности. Полученные оценки параметров уравнения

$$\lg V = -p \lg C + \lg V_0$$

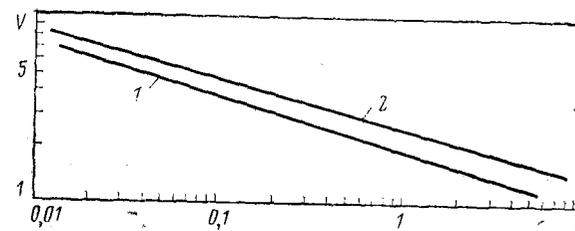
таковы (в скобках указаны интервалы содержания, %): для гравиметрического метода (0,01÷10) $V_0=1,6$, $p=-0,37$; для волюметрического (0,001÷10) $V_0=2,3$, $p=-0,20$; для фотометрического — колориметрия и спектрофотометрия — (0,001÷10) $V_0=1,8$, $p=-0,30$. Средние значения: $V_0=1,9$, $p=-0,29$. Связь между V и C показана на рис. 52, зависимость 1.

Обобщенные данные, приведенные в работе [87], как и в работе [81], относятся к анализу и черных и цветных металлов (без подразделения). В определениях каждого элемента принимали участие около 10 лабораторий, изучались межлабораторные погрешности при использовании стандартизованных методов (атомно-абсорбционной фотометрии и фотометрии с предварительным

разделением и без него). Для всех вариантов получены не очень различающиеся результаты (особенно с учетом доверительных интервалов). Обобщенная зависимость, полученная обработкой данных публикации [87], в принятых здесь координатах приведена на рис. 53, зависимость 2. Важно заметить, что оценки углового коэффициента p , полученные независимо (линии 1 и 2), практически совпадают ($-0,31$ и $-0,32$ соответственно), значимо отличаюсь от среднего значения 0,5, характерного для линий, описывающих изменение внутрилабораторных погрешностей (о причинах этого см. ниже).

Перейдем теперь к обсуждению соотношения межлабораторных и внутрилабораторных погрешностей. Здесь возможны два источника информации: во-первых, отобрать наиболее типичные зависимости для V и v и по ним вычислить V/v для соответствующего диапазона содержаний, во-вторых, можно использовать данные об отношении V/v , приводимые в отдельных работах. В последнем случае в принципе можно использовать и менее типичные зависимости, так как, несмотря на отличия V или v от типичных, влияние таких отличий в известной мере сглаживается за счет использования отношения величин. При оценивании по первому способу в качестве типичной для внутрилабораторных погрешностей при использовании химических методов принята зависимость, описываемая практически совпадающими линиями 1 и 2 на рис. 52, для межлабораторных — линиями 1 и 2 на рис. 53. С учетом этого можно оценить отношение V/v в области содержаний около 0,01% значением примерно 0,5, около 0,1% — примерно 1,0, около 1% — примерно 1,5, около 10% — примерно 2,5. Намечающаяся закономерность — возрастание V/v по мере увеличения определяемых содержаний в сталях и чугунах нуждается в подтверждении дальнейшими обследованиями. Согласно данным работы [81], V/v в интервале содержаний 0,01÷10% в 3—4 раза больше, чем приведенные выше (за счет сравнительно более высоких оценок межлабораторных и несколько заниженных — внутрилабораторных; для содержаний, превышающих 10%, данных недостаточно). Это можно объяснить тем, что зависимость, приведенная в работе [81], характеризует погрешности анализа не только черных металлов, но и

РИС. 52. Зависимость между V и C при выполнении массовых анализов черных металлов по данным работ [85, 86] (1) и [87] (2).



более сложных для анализа веществ, тем, что сопоставляемые зависимости построены по данным выборок из существенно разных генеральных множеств, и, наконец, тем, что использованная выборка недостаточно представительна.

Когда методики анализа хорошо отработаны и лаборатории имеют значительный опыт их применения, погрешности, характерные для разных методов и элементов, не очень отличаются, что отмечалось ранее в связи с изучением погрешностей анализов, выполняемых для аттестации стандартных образцов [88]. Обычно они несколько больше для относительно более сложных определений (вольфрама, молибдена, иногда титана и т. п.).

9.1.2. Прецизионные анализы

Ценная информация может быть получена в результате обработки и анализа результатов определения состава, выполняемых для аттестации стандартных образцов. В работе [88] изучаемым массивом служили данные свыше 6 тыс. определений и, соответственно, примерно 1,2 тыс. средних результатов. Несмотря на то что полученные оценки сейчас представляют лишь исторический интерес, их уместно использовать, чтобы судить об эволюции точности за истекшее время (табл. 6, 7).

Оценка внутрилабораторных погрешностей по данным анализов, выполняемых для аттестации стандартных образцов и им аналогичных, пожалуй не дает столь полной информации, как это необходимо. Причины этого обсуждены в разд. 8.4 и, коротко, состоят в том, что в большинстве случаев часть данных отбрасывается

ТАБЛИЦА 6.

Значения коэффициента v_0 (в %) применительно к прецизионным определениям элементов в сталях

Источник, год	Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	Si	V	W
[88], 1954	—	—	1,4	—	—	1,6	1,6	—	—	1,6	1,6
[43, с. 48], 1972	1,6	0,7	0,4	0,9	0,7	1,0	0,8	0,4	1,6	—	1,0
[59], 1976	1,2	0,5	0,5	—	0,7	0,9	0,9	0,6	1,2	—	1,6

ТАБЛИЦА 7.

Значения коэффициента V_0 (в %) применительно к прецизионным определениям элементов в сталях

Источник, год	Al	C	Cr	Mn	Mo	Ni	P	Si	Ti	V	W
[88], 1954	—	—	1,6	1,0	1,4	1,0	—	1,0	1,6	2,0	3,0
[43, с. 48], 1972	1,5	1,4	1,0	1,1	1,5	1,6	0,7	1,7	—	—	1,8
[59], 1976	1,2	0,8	1,0	1,1	1,3	1,1	0,7	1,2	—	—	1,7

аналитиком или его руководителем. Лишь при постановке специальных экспериментов, действительно обеспечивающих статистическую случайность и независимость исходных данных, можно рассчитывать на получение объективных оценок. Результаты подобного эксперимента [59] приведены в табл. 6. Желательно было бы представить данные работы [59] графически, но было сочтено уместным воздержаться, так как проведение линий в интервалах концентраций, указанных в [59], например для хрома до 26%, приводит к оценке погрешности, равной нулю уже при содержании около 10%, что, конечно, неверно. По-видимому, значения параметров уравнений, находимых для описания связей между погрешностями и содержанием, должны для крайних участков интервалов концентрации определяться особо.

Данные о межлабораторных погрешностях приведены в табл. 7, коэффициент p близок к $-0,5$ [59].

Данные табл. 6 и 7 ценны и тем, что большинство из них относится к условиям работы группы лабораторий примерно постоянного состава, что исключает элемент неопределенности, возможный при сопоставлении данных разного происхождения. Они показывают, что в течение последних двух десятилетий значение v_0 (внутрилабораторные погрешности) для прецизионных анализов сталей уменьшилось примерно вдвое (кроме погрешностей при определении вольфрама). Что касается межлабораторных погрешностей, то они в общем остаются на некотором постоянном уровне (некоторое снижение для вольфрама). При обсуждении этого факта могут быть поставлены вопросы: был ли уровень таких погрешностей приемлемым (неприемлемым) и остается ли он таким и теперь. Ответы могут быть найдены путем сопоставления реально обеспечиваемой и необходимой точности.

Наконец, чтобы получить еще одну группу важных обобщенных оценок, надо сопоставить отобранные в качестве наиболее типичных значения v_0 и V_0 , характерные для условий массовых производственных и для прецизионных анализов. Сопоставление таких данных показывает следующее. Для массовых промышленных анализов отношение $V_0/v_0 \approx 1,4$, для прецизионных анализов V_0/v_0 по состоянию на начало 50-х гг. — 1,0, в 1972 г. — 2,0, в 1976 г. — 1,0; отношение v_0/v_0 для массовых промышленных и прецизионных анализов составляло, соответственно, 1,1 в 50—60-х гг. (так как значение v_0 , рассчитанное исходя из допустимых расхождений, приведенных в стандартах на методы анализа, оставалось постоянным и равным в среднем 1,4), 0,5 — по оценке 1972 г. и 0,7 — по оценке 1976 г. Отношение V_0/V_0 для массовых промышленных и прецизионных анализов составляло 1,3 по оценкам для начала 50-х гг. и 1972 г. и 1,6 — по оценке 1976 г.; обратные величины, характеризующие запас точности прецизионных анализов относительно массовых промышленных, составляют 0,8; 0,8 и 0,6 соответственно. Отношение V_0 для прецизионных к v_0 для массовых производственных анализов близко к единице.

Из отношений v_0/v_0 для прецизионных и массовых промышленных анализов вытекает небезынтересное следствие. Если стандартные образцы массового назначения аттестуют по данным, в среднем, пяти—семи лабораторий, а распределение межлабораторных погрешностей описывается нормальным законом, то коэффициент вариации, характеризующий средний результат аттестации, уменьшается по сравнению с V_0 для прецизионных анализов примерно в 2,3 раза. Его значения могут быть оценены величиной около 0,5—0,6%. С учетом этого запас точности таких стандартных образцов относительно уровня точности массовых производственных анализов (относительно величины $\sqrt{V_0^2 + v_0^2}$ для этих условий) может быть оценен как (0,5 ÷ 0,6): $\sqrt{1,9^2 + 1,4^2} \approx 0,25$, что приемлемо.

В общем, для анализа черных металлов и их сплавов, как итог, можно отметить следующее.

1. Использование разных методов, поскольку они хорошо отработаны, а лаборатории имеют достаточный опыт их применения и систематически применяют стандартные образцы, обеспечивает практически одинаковую точность (в интервале концентраций, для которых каждый из методов предназначен).

2. Точность результатов определений большинства элементов близка, хотя наблюдаются отдельные отличия.

3. Соотношение межлабораторных и внутрилабораторных погрешностей, по-видимому, является наименьшим по сравнению с аналогичными данными других отраслей.

4. Несмотря на отмеченные благоприятные обстоятельства, сопоставление реально обеспечиваемой и необходимой точности результатов анализов показывает, что достаточная их близость наблюдается лишь для содержаний от сотых долей процента до единиц процентов. В прочих случаях необходим соответствующий резерв качества по содержанию компонента, это делает необходимым дальнейшее совершенствование аналитической службы отрасли.

Относительно подробный анализ ситуации здесь осуществлен не только в связи с важностью черных металлов и сплавов и не только потому, что имеется достаточно исходных данных. Методика такого анализа, как представляется, может оказаться полезной при выполнении в будущем подобных исследований применительно к другим группам веществ.

9.2. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Для оценки верхнего уровня внутрилабораторных погрешностей могут быть привлечены, как и в случае анализа черных металлов и сплавов, обобщенные данные о допустимых расхождениях для химических и физико-химических методов, установленных государственными стандартами промышленно развитых стран [2] (рис. 53, кривая 1, характеризует средние величины).

В 1973 г. были опубликованы итоги обработки данных, содержащихся в работе [89] (около 300 средних результатов), более

1 тыс. средних результатов аттестации стандартных образцов и более 600 средних результатов, приведенных в стандартах ASTM E 34—68, E 39—71, E 120—69, E 354—70, E 355—70 (США) и стандарте Франции NF 10—003 (декабрь 1967 г.) [85]. Таким образом, соответствующие сводные данные характеризуют некоторый уровень межлабораторных погрешностей, промежуточный между теми, которые относятся к промышленным и прецизионным анализам. Полученные оценки параметров уравнения $\lg V = -p \lg C + \lg V_0$ таковы (в скобках указаны интервалы содержания, %): для гравиметрического метода (0,01 ÷ 60) $V_0 = 5,5$, $p = -0,13$; для волюметрического (0,001 ÷ 60) $V_0 = 4,1$, $p = -0,22$; для фотометрического (0,001 ÷ 40) $V_0 = 4,8$, $p = -0,18$; для эмиссионного спектрального анализа (0,00005 ÷ 1) $V_0 = 4,8$, $p = -0,08$; для атомно-абсорбционного спектрального анализа (0,00005 ÷ 1) $V_0 = 5,9$, $p = -0,11$. Средние значения: $V_0 = 5,0$, $p = -0,16$. Для более узких интервалов содержаний — 0,001 ÷ 5% (фотометрический метод), 0,001 ÷ 0,1% (эмиссионный спектрографический) и 0,00001 ÷ 0,1% (атомно-абсорбционный) — значения V_0 несколько уменьшаются: 3,5; 4,7 и 4,8% соответственно [86]. Обобщенная зависимость, скорректированная с учетом этого обстоятельства, приведена на рис. 54 (линия 2), среднее значение $V_0 = 4,5\%$.

В 1976 г. опубликованы данные [87], характеризующие реально обеспечиваемую точность анализов в США при использовании атомно-абсорбционной спектрофотометрии и фотометрических стандартизованных методов (с предварительным химическим отделением и без него). К сожалению, как отмечалось, в этой работе не разделены данные анализа черных и цветных металлов и сплавов. Усредненные значения, характеризующие межлабораторные погрешности, приведены на рис. 53 (линия 3).

Сопоставление данных работ [85] и [87] показывает, что хотя они относятся к существенно разным множествам, положение линий, характеризующих связь между V и C , — близкое. Важно подчеркнуть, что близки не только значения V , но и p , причем $p = -0,16$, а не близко к $-0,5$, как это, согласно работе [59], характерно для анализа черных металлов. Практическое значение последнего обстоятельства состоит в том, что в области малых содержаний относительная погрешность по мере уменьшения определяемого содержания возрастает медленнее, что является благоприятным фактором. В связи с важностью получения объ-

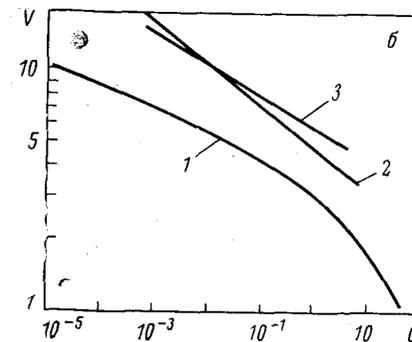


РИС. 53. Зависимость между V и C при выполнении анализов цветных металлов по данным работ [2] (1); [85] (2) и [87] (3).

ективных и единообразных оценок параметра p представлялось необходимым обсудить, не связаны ли различия с особенностями обработки результатов. С этой целью один и тот же массив данных был обработан четырьмя способами [85].

Наиболее корректным является способ, учитывающий, что оценка не только σ_0 , но и C устанавливается с некоторой погрешностью. Поэтому оценки параметров k и σ_0 в уравнении $\lg \sigma = k \lg C + \lg \sigma_0$ лучше находить по формулам [90]

$$k = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{X})^2} \right)^{1/2} \quad (9.4)$$

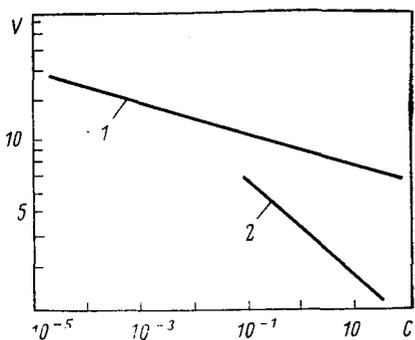
$$\lg S_0 = Y - k\bar{X} \quad (9.5)$$

Однако применение того или иного способа никогда не приводит к столь большому различиям параметра p в уравнении $\lg v = -p \lg C + \lg v_0$. Следовательно, подобные различия имеют реальные причины.

9.3. МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ И ВЕЩЕСТВА, БЛИЗКИЕ ЕМУ ПО СЛОЖНОСТИ

К этой группе веществ уместно отнести минеральное сырье и вещества, близкие ему по сложности их анализа: горные породы, концентраты, шлаки, огнеупорные материалы, цементы.

В работе [85] приведены обобщенные данные, характеризующие результаты анализов минерального сырья, получаемые в разных лабораториях, для получения которых были частично использованы работы 60-х гг., а также данные [91—94], стандарта ASTM E 278—67 и материалов аттестации стандартных образцов, — всего около 3,9 тыс. результатов. Основная часть этих результатов может быть отнесена к условиям прецизионных анализов. Полученные оценки параметров уравнения $\lg V = -p \lg C + \lg V_0$ таковы (в скобках указаны интервалы содержания, %): для гравиметрического метода (0,01 ÷ 90) $V_0 = 4,0$, $p = -0,20$; для волюметрического



анализов. Полученные оценки параметров уравнения $\lg V = -p \lg C + \lg V_0$ таковы (в скобках указаны интервалы содержания, %): для гравиметрического метода (0,01 ÷ 90) $V_0 = 4,0$, $p = -0,20$; для волюметрического

РИС. 54. Зависимость между V и C при выполнении анализов минерального сырья и близких ему по сложности объектов по результатам обработки данных публикаций [91—94] (1) и [43, с. 48] (2).

(0,001 ÷ 60) $V_0 = 4,3$, $p = -0,22$; для фотометрического (0,0001 ÷ 20) $V_0 = 8,3$, $p = -0,14$; для оптической эмиссионной спектроскопии (0,0001 ÷ 20) $V_0 = 10,5$, $p = -0,15$; для атомно-абсорбционного анализа (0,0001 ÷ 20) $V_0 = 9,1$, $p = -0,06$; для активационного (0,000001 ÷ 4) $V_0 = 7,8$, $p = -0,10$. Усредненная по всем методам зависимость приведена на рис. 54 (линия 1).

Данные, характеризующие прецизионный анализ руд черных металлов, огнеупоров и шлаков (выпуск стандартных образцов), приведены в работе [43, с. 48], усредненная зависимость графически представлена на рис. 54 (линия 2).

Уровень реально обеспечиваемой точности анализа цемента может быть охарактеризован результатами массового межлабораторного эксперимента, в котором приняли участие 17 лабораторий предприятий-изготовителей цемента и отраслевых институтов [23]. Чтобы исключить влияние неоднородности анализируемого материала, последний был тщательно усреднен с применением процедуры, принятой для приготовления материала стандартных образцов. Испытаниям были подвергнуты портландцемент, шлакопортландцемент, пуццолановый портландцемент, сульфатостойкий пуццолановый портландцемент и портландцемент для производства асбоцементных изделий. В каждой лаборатории выполнялось 4—6 параллельных определений содержания триоксида серы и оксида магния по методике, предусмотренной соответствующим государственным стандартом. Объединенные данные для всех содержаний приведены в табл. 8.

Представлялось важным выяснить, сохраняются ли особенности ситуации — существенно более высокие значения межлабораторных погрешностей по сравнению с внутрилабораторными — при испытаниях свойств. Соответствующие результаты (наряду с относящимися к определению состава цемента) приведены в табл. 8. Данные этой таблицы имеют значение, выходящее за рамки част-

ТАБЛИЦА 8.

Сводные результаты межлабораторного эксперимента, выполненного с целью выяснения реально обеспечиваемой точности определений состава и физико-механических свойств цемента (обработка данных [23])

Показатель	Интервал значений	v , %	V_* %	V/v
Содержание SO_3 , %	1,46—2,83	2,6	15,5	6,0
Содержание MgO , %	3,12—4,21	1,8	8,7	4,8
Предел прочности при изгибе через 28 суток, $кг/см^2$	55—65	3,3	9,3	2,8
Предел прочности при сжатии через 2 суток, $кгс/см^2$	329—439	2,7	6,0	2,2
Начало схватывания, мин	178—223	6,2	17,7	2,8
Конец схватывания, мин	251—320	5,3	12,1	2,4
Тонкость помола, %	81—88	0,6	1,8	3,0

ной ситуации (испытаний цементов). Они указывают на то, что закономерность, характерная для метрологически недостаточно упорядоченных систем, т. е. увеличенные значения межлабораторных (и им подобных) погрешностей по сравнению с внутрилабораторными, реализуется при испытаниях не только состава, но и свойств веществ.

Можно оценить последствия подобного уровня точности, используя диаграммы, характеризующие распределение партий цемента (по значениям того или иного показателя) относительно границ допусков (см. рис. 7, гл. 3): отложить влево и вправо от каждой границы содержания полуширину доверительного интервала, в том числе и для показателей, характеризующих свойства (рис. 7, светлые стрелки). Даже качественное сопоставление доверительных интервалов и распределений показателей показывает: реальные погрешности результатов анализов и испытаний свойств часто близки к полю допуска и, поскольку отсутствует резерв качества, вероятность неверных заключений о качестве цемента велика, нередко трудно различить не только две соседние марки продукта, но и те, которые разделены промежуточной маркой («через марку»). В подобных условиях отсутствует даже принципиальная возможность иметь резерв качества. Подобная система может характеризоваться как крайне неупорядоченная в метрологическом аспекте.

9.4. ХИМИЧЕСКИЕ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Ниже рассмотрены данные о погрешностях анализа веществ, специфических для химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. К сожалению, таких данных не много.

9.4.1. Очищенные химические продукты

Известно, что контроль чистоты осуществляется путем определения примесей или основного вещества. В качестве типичного примера, относящегося к определению примесей, можно привести результаты контроля азотной кислоты особой чистоты методами эмиссионного спектрального анализа и пламенной фотометрии [95]. Найдено, что различия результатов анализа одних и тех же проб в разных лабораториях в интервале содержания примесей

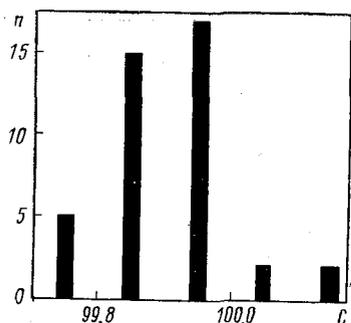


РИС. 55. Распределение результатов определения содержания, близких к 100% (на примере определения основного компонента в борной кислоте).

$10^{-7} \div 10^{-3}\%$ составляют чаще всего 150—50% соответственно, достигая в отдельных случаях 300%. Соотношение оценок межлабораторных и внутрилабораторных погрешностей — около 6. Что касается контроля чистоты по содержанию основного вещества, то применительно к подобным условиям ситуацию можно иллюстрировать данными определения основного вещества в борной кислоте, выпускаемой в качестве фармакопейного препарата (по стандарту, продукт должен содержать не менее 99,9% основного вещества). В эксперименте, выполненном в 1977 г., приняли участие лаборатории трех специализированных предприятий и головного института подотрасли. Все анализы выполнялись стандартизированным титриметрическим методом. Общее среднее значение содержания, по данным всех лабораторий, 99,94%. В этом случае была обнаружена своеобразная ситуация, когда значения параметров, характеризующих средние различия данных в сериях параллельных определений, различия средних результатов разных аналитиков и лабораторий, практически одни и те же: соответствующие коэффициенты вариации — около 0,01%. Распределение данных параллельных определений (пронормированных в каждой серии относительно среднего для этой серии) приведено на рис. 55. Оно иллюстрирует одно из положений, изложенных в разд. 8.2, о том, что при анализе содержаний, близких к 100%, доверительные пределы при увеличении отношения $\xi/(1-C)$ растут в основном за счет области отрицательных погрешностей. (На рис. 56 приведены и реже встречающиеся данные определений, превышающие 100%, полученные лишь в одной из лабораторий при вычислении результатов титриметрических определений.)

9.4.2. Химические удобрения

Применительно к этим продуктам выполнено обстоятельное исследование [96] с целью изучить сравнительный вклад опробования и анализа. В публикации [96] изложены план и результаты методического корректного и полного эксперимента, результаты которого позволили получить объективную картину, детализированную до таких частностей, как, например, особенности взятия проб разными лицами или различие результатов анализа пробы в одной лаборатории в разное время. Погрешности анализа изучались применительно к определениям азота, общего (P_2O_5), усвояемого и нерастворимого фосфора и K_2O . В эксперименте (США) участвовали три государственных лаборатории. Найдено, что наибольшее рассеяние характерно для результатов, полученных в разных лабораториях. Следующими по значимости являются различия результатов, получаемых в одной лаборатории в разное время (неделю спустя), затем — результатов, получаемых в одной лаборатории в течение дня. Графическая обработка данных представлена на рис. 56.

Органами Госстандарта СССР был выполнен эксперимент с целью оценить уровень реально обеспечиваемой точности результа-

тов анализа двойного гранулированного суперфосфата на общее содержание P_2O_5 стандартизированным фотоколориметрическим методом [65]. В эксперименте участвовали лаборатории четырех предприятий. Найдено, что различия в данных параллельных определений в среднем менее 0,1% P_2O_5 , т. е. существенно меньше допускаемого стандартом («не более 0,5%»). Различия же средних результатов по каждой из лабораторий (в которых выполнялось от 8 до 22 определений) достигали 1,2% P_2O_5 , а оценка значения соответствующего коэффициента вариации составляет около 1,2% (отн.). Следовательно, здесь межлабораторные погрешности на порядок больше погрешностей, характеризующих рассеяние результатов, получаемых в одной лаборатории в течение дня. Обсуждение полученных результатов этого обследования привело к выводу [65] о том, что в подобных условиях контроль качества продукции малоэффективен. Нанесение указанных результатов на общий график (см. рис. 56) позволяет получить ориентировочные данные о погрешностях при анализе разных содержаний компонентов в удобрениях.

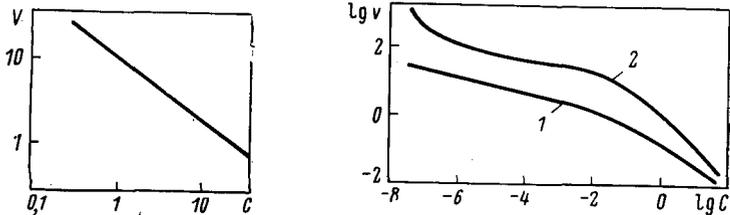
Оценка средних значений погрешностей при анализе химических продуктов (в широком интервале концентраций) приведена на рис. 57.

9.4.3. Пластмассы

Сопоставление требуемой и реально обеспечиваемой точности испытаний физико-химических свойств полиамида и винипола было выполнено по данным текущего контроля [43, с. 22]. Установлено, что реально обеспечиваемая точность ниже требуемой: при определениях удельной вязкости, электрической прочности, температур вспышки и плавления — в 2—4 раза, предела прочности — в 33 раза, коэффициента рефракции — в 40 раз. В связи с этим отмечена необходимость критически обсудить требования стандартов на эти материалы и повысить реально обеспечиваемую точность.

РИС. 56. Зависимость между V и C при выполнении анализов удобрений (усредненные данные определений разных компонентов).

РИС. 57. Обобщенная оценка зависимости между v и C (1) и V и C (2) при выполнении анализов химических продуктов.



9.4.4. Продукты переработки нефти

В работе [97] изложены результаты, полученные при выполнении международных программ анализа смесей углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии. Пределы содержаний компонентов составляют 0,001÷30%. Организаторы эксперимента не стремились к жесткой стандартизации всего, что может влиять на точность результатов, отдавая приоритет простоте аппаратуры и тщательному описанию условий анализа в каждом случае. В 1962—1971 гг. было реализовано 9 указанных программ с участием 7—16 лабораторий 9 стран. Были изучены внутри- и межлабораторные погрешности анализа смесей, в которых главным компонентом были бензол, толуол, n -ксилол и изомеры ароматических углеводородов, содержащие 8 атомов углерода. В каждом случае определяли содержание нескольких примесей, каждая из которых присутствовала в разных концентрациях. Авторы работы [97] пришли к выводу, что различия между данными двух определений состава одного и того же образца, выполненных одним оператором на одном и том же приборе, не превышают 5% (отн.) с доверительной вероятностью 0,95. Различия результатов, полученных одним оператором в одной лаборатории и другим оператором в другой ла-

ТАБЛИЦА 9.

Характеристики необходимой (v_N , %), стандартизованной (v_S , %) и реально обеспечиваемой (v_R , %; V_R , %) точности результатов испытаний топлив и их взаимная согласованность (обработка данных [43, с. 4])

Показатель, номер стандарта на метод испытания	v_N	v_S	v_R	V_R	V_R/v_N	V_R/v_S	V_R/v_R
Вязкость кинематическая, m^2/c (ГОСТ 33—66)							
при $-40^\circ C$	10,0	12,4	7,6	44,0	4,4	3,7	5,8
при $-20^\circ C$	0,8	0,6	0,7	1,3	1,6	2,2	1,9
Температура вспышки в закрытом тигле, $^\circ C$ (ГОСТ 6356—52)	1,2	0,5	1,4	3,2	2,7	1,3	2,3
Температура застывания, $^\circ C$ (ГОСТ 1533—42)	5,0	5,1	2,9	18,0	3,6	3,5	6,2
Температура начала кристаллизации, $^\circ C$ (ГОСТ 5066—56)	0,8	0,8	0,3	3,3	4,1	4,1	11,0
Теплота сгорания низшая, Дж/кг (ккал/кг) (ГОСТ 5080—55)	0,0005	0,0076	0,0051	0,0282	3,7	56,5	5,5
Содержание серы общее, % (ГОСТ 1771—48)	3,9	1,3	3,3	11,5	3,0	8,9	3,5
Содержание фактических смол, мг/100 мл (ГОСТ 1567—56)	20	20	12	60	3	3	5
Зольность, % (ГОСТ 1461—59)	166	55	27	89	0,54	1,8	3,3

боратории, не превышают 10% (отн.) с той же доверительной вероятностью.

Результаты эксперимента, в котором участвовали 57 лабораторий, представляющих поставщиков и основные группы потребителей нефтепродуктов, изложены в работе [43, с. 4]. Были проанализированы пробы восьми наиболее широко применяемых продуктов: автотракторного дизельного топлива, авиационного бензина, дизельного и автомобильных масел, топлива для реактивных двигателей, состав и физико-химические свойства которых были регламентированы ГОСТ 1012—54, 1013—49, 2084—67, 5304—54, 10227—62 и 10541—63. Испытания выполняли стандартизованными методами (2—5 параллельных определений). Всего выполнено более 10 тыс. определений 52 показателей. Резко отличающиеся результаты, выявленные с помощью статистических критериев, в последующую обработку не включали, что несколько занизило обобщенные оценки соответствующих параметров. В некоторых случаях оказалось возможным оценить не только рассеяние ре-

ТАБЛИЦА 10.

Характеристики необходимой (v_N , %), стандартизованной (v_S , %) и реально обеспечиваемой (v_R , %; V_R , %) точности результатов испытаний масел и их взаимная согласованность (обработка данных [43, с. 4])

Показатель, номер стандарта на метод испытания	v_N	v_S	v_R	V_R	V_R/v_N	V_R/v_S	V_R/v_R
Плотность, г/см ³ (ГОСТ 3900—47)	0,05	0,05	0,04	0,26	5,2	5,2	7,2
Вязкость кинематическая при 100 °С, м ² /с (ГОСТ 33—66)	0,5	0,6	0,5	0,17	3,4	2,8	3,4
Вязкость условная, условные градусы (ГОСТ 6258—52)							
при 100 °С	3	3	13	26	8	8	2
при 50 °С	0,8	0,3	1,2	8,3	10	27	7
Температура застывания, °С (ГОСТ 1533—42)	2,0	2,0	1,8	16	8	8	8,9
Температура вспышки, °С							
в закрытом тигле (ГОСТ 6356—52)	0,23	0,46	0,51	1,4—7,4	6,3—32	3,0—16	2,7—14
в открытом тигле (ГОСТ 4333—48)	0,20	0,65	0,41	2,4—5,3	12—26	3,7—8,1	5,9—12,9
Зольность, % (ГОСТ 1461—59)	7,5	3,5	8,0	26,7	3,6	7,4	3,3
Коррозионность, г/м ² (ГОСТ 5162—49)	14	7	21	57	4,1	8,1	2,7
Коксуемость, % (ГОСТ 5987—51)	5,5	2,3	2,2	6,7	1,2	2,9	3,0
Термоокислительная стабильность, мин (ГОСТ 9352—60)	0,6	1,3	7	15—55	25—91	11—42	2—8

зультатов, характеризуемое средними квадратическими отклонениями (для внутри- и межлабораторных погрешностей), но и их правильность непосредственно — путем сравнения с данными, полученными на прецизионных установках во ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Полученные результаты приведены в табл. 9 и 10, указаны единицы измерения, которые были приведены в стандартах, действовавших в период выполнения этой работы.

Данные табл. 9 и 10 подтверждают недостаточную согласованность нормативов, характеризующих необходимую и стандартизованную точность испытаний топлив и масел и неудовлетворительную согласованность — при сопоставлении этих показателей с теми, которые характеризуют реально обеспечиваемую точность. Эти данные указывают еще на одно важное обстоятельство: испытания, выполняемые с помощью приборов, номинально обеспеченных метрологическим обслуживанием (поверкой), — измерения вязкости, плотности, температуры вспышки, теплоты сгорания, не отличаются в лучшую сторону от прочих по значениям межлабораторных погрешностей. Сравнение сводных данных с полученными на прецизионных установках выявило существенные систематические погрешности: разность между средним (по всем лабораториям) и наиболее достоверным значением достигала при измерениях плотности 0,003 г/см³, температуры вспышки масел в закрытом тигле 4,5 °С [43, с. 4]. Допускаемые же погрешности при эксплуатации соответствующих рабочих приборов почти на порядок меньше.

Ситуацию, характерную для испытаний продуктов переработки нефти, логично поставить в связь с отсутствием эффективной системы достижения и поддержания правильности результатов, основанной на применении стандартных образцов.

9.5. ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Важность достоверности данных о состоянии окружающей среды предопределила развитие работ по обеспечению представительности выборок (проб), созданию и совершенствованию методов и аппаратуры для измерения концентраций ингредиентов, статистическому анализу информации. Однако получение данных о реально обеспечиваемой точности анализов и согласованности этой точности с необходимой и стандартизованной еще не стало предметом планомерного изучения [98, 99].

Достоверность данных о состоянии среды необходимо обеспечить в двух общих случаях: когда изучается исходное состояние среды или ее региона (например, уровень фоновых концентраций) и когда интерес представляет изменение состояния по сравнению с исходным. В первом случае важна достоверность значения \bar{C}_0 — количественной характеристики исходного состояния. Во втором — разности $\bar{C} - \bar{C}_0$, где \bar{C} — количественная характеристика состояния, сравниваемого с исходным. Если отличие некоторого состоя-

ния от \bar{C}_0 по своим последствиям можно считать допустимым, то в качестве характеристики такого состояния принимают \bar{C}'_0 (например, предельно допустимую концентрацию — ПДК); в подобных ситуациях необходимо обеспечить достоверность значения $\bar{C} - \bar{C}'_0$.

Для оценивания \bar{C}_0 применимо все, изложенное применительно к оцениванию достоверности значения результата анализа \hat{c} (см. гл. 3), в том числе — к учету систематических составляющих общей погрешности. Для оценивания $\bar{C} - \bar{C}_0$ или $\bar{C} - \bar{C}'_0$ применимы положения, относящиеся к достоверности заключений о качестве (состоянии) веществ, формулируемых с учетом точности результата анализа и строгости указания границ допуска, если он задан, в данном случае — в виде ПДК (см. гл. 4, 5), или с учетом необходимости сравнить качество веществ (сред), если допуск не задан (см. гл. 6).

При оценивании значений \bar{C} и \bar{C}_0 для среды в целом или регионов обычно обеспечивают достаточное уменьшение той части погрешностей конечного результата, которая обусловлена неполным соответствием выборки (проб) параметрам генеральной совокупности. В частных случаях, например при контроле сточных вод после их очистки, эта составляющая общей погрешности может быть существенной. Мы рассматриваем ту часть общей погрешности, которая ответственна за неточность анализов.

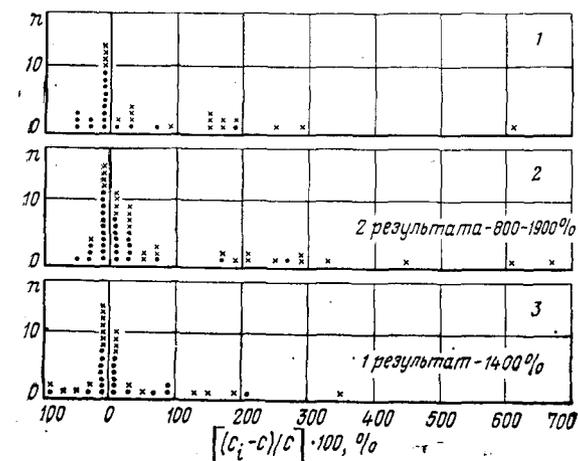
Значения ПДК чаще всего невелики. В этих условиях относительные погрешности результатов анализа возрастают по сравнению с «обычными» определениями. Кроме того, опыт аналитической службы в этой области сравнительно мал, а сложность веществ, как объектов анализа, велика, и еще нет эффективной системы контроля правильности их результатов.

Согласно данным работ [100, 101], погрешности результатов определения неорганических и органических загрязнений вод составляют 10—20% от определяемого содержания. К сожалению, не уточнено, о каких погрешностях (внутри- или межлабораторных) идет речь. Предлагается [102, 103] подразделить методы определения таких загрязнений на три класса, в зависимости от значения $[(2\sigma + \varepsilon)/C]100\%$, где C — действительное содержание: если это значение менее 25% — метод превосходный, если не более 50% — приемлемый, если более 50% — неприемлемый. С целью оценить качество разных методов по этим критериям аналитической арбитражной службой Англии был выполнен анализ образцов вод с известным (введенным) содержанием примесей (здесь ε характеризует не межлабораторные различия, а разность между действительным и найденным, по данным около двух десятков определений, значением, т. е. погрешность, общую для результатов, полученных с использованием данного метода). Из 27 средних результатов определений девяти элементов (металлов) 23 оказались

завышенными, а из 15 средних результатов определений 15 пестицидов 14 — заниженными. Было показано, что определения пестицидов характеризуются общей погрешностью, примерно в 2—3 раза большей, чем при определении металлов. В результате выполнения этой работы получены рекомендации о возможностях различных методов в отношении точности получаемых результатов, согласующиеся с данными практики. В частности, отмечено, что методы атомной абсорбции являются превосходными или приемлемыми (в изложенной выше трактовке) для определения металлов, а газохроматографические методы определения пестицидов не приводят к получению погрешностей меньших, в среднем, 50%. Применительно к изучаемым веществам, найдено, что погрешность, обусловленная сущностью метода, относительно невелика: она примерно на порядок меньше предельной случайной погрешности результата анализа, довольно большой в рассматриваемом случае (десятики процентов, а при содержаниях порядка сотых долей мг/л — одна-две сотни процентов). Результаты [102] относятся к модельным раствором; в практических условиях возможны существенно более сложные композиции и, как следствие, — снижение точности анализа.

Данные, приведенные в работе [104], также относятся к определению элементов в образцах воды с точно известным (введенным) их количеством, мг/л: нитратного азота (0,175 и 0,027), растворимого реакционноспособного фосфора (0,075 и 0,019) и растворимого общего фосфора (0,036 и 0,008). В эксперименте участвовало 23 лаборатории, применявших общепринятые методы ана-

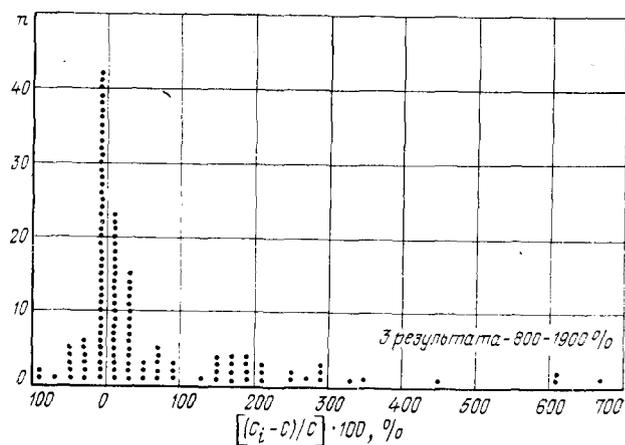
РИС. 58. Распределение отклонений средних результатов C_i определения загрязнений вод от действительных содержаний C (межлабораторный эксперимент): 1 — нитратного азота; 2 — реакционноспособного фосфора; 3 — общего фосфора. Кружками обозначены данные, относящиеся к образцам с меньшей концентрацией (см. текст), крестиками — с большей.



лиза. Изучаемым множеством являлись средние результаты нескольких параллельных определений, выполненных в каждой из лабораторий. Итоги обработки этих данных представлены на рис. 58 и 59. Они позволяют отметить важные особенности. Как и во многих других случаях, погрешности намного больше обычно предполагаемых. Их распределения несимметричны (о причинах этого см. разд. 8.2), они лучше описываются не нормальным, а логарифмически нормальным законом. Поэтому доверительные пределы для результатов анализов также несимметричны: они составляют (для доверительной вероятности 0,95) в области отрицательных значений 30—50%, а в области положительных 200—400% и более. С изложенным согласуются данные [105], относящиеся к определению нефти и масел в водах: при использовании гравиметрического метода погрешности составляют (для той же доверительной вероятности) в области отрицательных значений 37, 70, 97%, положительных — 58, 300, 3700%; при использовании инфракрасной спектроскопии 23, 33, 44% для отрицательных погрешностей и 23, 40, 80% — для положительных. Эти данные относятся к концентрациям 100, 15 и 1 мг/л, соответственно, в искусственных пробах.

Завышение результатов может быть существенным, особенно в области малых концентраций. Так, для приведенных выше данных общий средний результат, по данным всех лабораторий без отбрасывания, так как в реальных условиях неизвестно, ошибочен ли результат анализа или имеется сильное локальное загрязнение, составляет, мг/л (в скобках приведены действительные концентрации): при определении нитратного азота 0,211 (0,175) и 0,037 (0,027), растворимого реакционноспособного фосфора 0,047 (0,036) и 0,021 (0,008), растворимого общего фосфора 0,074 (0,075) и 0,043 (0,019), при определении нефти и масел гравиметрическим

РИС. 59. Сводная диаграмма распределения отклонений, приведенных на рис. 58.



методом 111 (100), 24,5 (15), 18,5 (1), методом инфракрасной спектроскопии 100 (100), 16 (15), 1,2 (1). В работе [105] отмечено, что подобные погрешности должны быть приняты во внимание при контроле количества сбрасываемых загрязнений.

Приведенные данные подтверждают известный факт большей точности, достигаемой при замене классических методов определения малых содержаний физическими и физико-химическими. Однако представляется важным обратить внимание на то, что и в последнем случае погрешности остаются значительными, т. е. не происходит автоматическое избавление от забот, связанных с устранением систематических погрешностей, особенно при массовом контроле. В этой связи данные о высокой правильности результатов, получаемых при использовании физических методов, например рентгеноспектрального флуоресцентного анализа объектов, подлежащих контролю для целей охраны среды [106], должны рассматриваться, по-видимому, как характеризующие, скорее, возможности, чем их реализацию.

Агентством по охране окружающей среды (США) и аналогичной комиссией Европейского экономического сообщества был выполнен массовый межлабораторный эксперимент с целью определить степень взаимной согласованности и правильность результатов определения содержаний SO_2 в атмосфере, типичных для крупных городов (40—400 мг/м³) [107]. В эксперименте приняли участие 130 лабораторий США и 30 — стран Западной Европы. Отмечая в общем удовлетворительную согласованность генеральных средних результатов, вычисленных по данным всех лабораторий США и Западной Европы, авторы публикации [107] отметили вместе с тем «драматические изменения при отбрасывании выпадающих результатов» и очень сильные отклонения от данных, полученных в образцовых лабораториях.

Учет реальных погрешностей показывает, что достоверно утверждать о превышении ПДК по данным одной или небольшой группы лабораторий часто можно лишь в случаях, когда итоговый результат превышает ПДК в 2—5 раз, для относительно больших или относительно достоверно определяемых загрязнений. Для относительно малых и трудно определяемых загрязнений указанное превышение может оцениваться еще большими значениями, достигая порядка величины и более. Частным, но важным следствием больших погрешностей анализа и не идеально строгих допущений при назначении ПДК является то, что нормирование ПДК с числом значащих цифр, большим одной (не считая нулей слева от первой значащей цифры, отличной от нуля), является неоправданным, создавая лишь иллюзию строгой нормы. Так, вместо ПДК 0,0035 мг/л в подобной ситуации надо указывать 0,004. По этой же причине нецелесообразны ПДК типа 0,008, более уместно 0,01 [98, 99].

Что касается суждения о достоверности разности $\bar{C} - \bar{C}_0$ (когда обе величины находят по данным анализов), то при отсутствии

систематических различий при определениях \bar{C}_0 и \bar{C} случайная погрешность разности возрастает, как известно, в $\sqrt{2}$ раз, если определения C_0 и C равноточны. Но анализы для оценивания \bar{C}_0 и \bar{C} выполняют в разное время и часто разными методами (например, определение микроэлементов в водной среде до начала ее интенсивного загрязнения и в настоящее время). В подобных случаях возможность систематических погрешностей должна быть рассмотрена особенно внимательно (см. разд. 6.1).

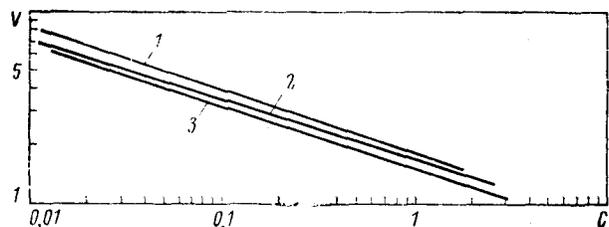
9.6. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВЫВОДЫ. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Попытка найти общие закономерности, относящиеся к реально обеспечиваемой точности, осложнена не только многоплановостью задачи, но и во многих случаях — недостатком исходных данных. Подобная попытка все же может дать интересную информацию. Приступая к анализу сводных данных, следует подчеркнуть, что они характеризуют лишь некоторый средний уровень применительно к тем или иным условиям. В этом смысле им не следует придавать значения большего, чем обычно придают средним величинам.

Сначала обсудим, наблюдается ли различие в реально обеспечиваемой точности определений разных элементов одним и тем же методом в одной и той же группе веществ, близких по их сложности, как объектов анализа. Обобщение данных, относящихся к неорганическим веществам, позволяет заключить, что подобные различия в большинстве случаев незначительны, или если и заметны, то оценки соответствующих параметров (например, коэффициентов вариации) отличаются не более чем в 1,5 раза. Эта закономерность отмечалась во многих публикациях, посвященных изучению реально обеспечиваемой точности. С учетом этого, в частности, вряд ли можно полагать, что оправданы существенно разные допустимые расхождения, проводимые в стандартах применительно к определению разных элементов в одном и том же интервале содержания, одним и тем же методом в веществах, близких по их

РИС. 60. Зависимость V и S при выполнении анализов черных металлов различными методами:

1 — гравиметрическим; 2 — фотометрическим; 3 — волюметрическим.



сложности, как объекта анализа. Более того, при назначении таких норм всегда целесообразно посмотреть, что делается «у соседа», произвести сопоставление, и лишь если это действительно необходимо, указать специфические значения нормативов.

Второе, что следует обсудить: можно ли утверждать, что использование разных методов при анализе одного и того же вещества приводит к получению результатов, отличающихся по точности.

Данные, приведенные в этой главе, показывают, что ответ не может быть однозначным. Так, при рассмотрении трех методов анализа неорганических веществ — гравиметрического, волюметрического и фотометрического (фотоколориметрия и спектрофотометрия) — можно прийти к следующим выводам. Для метрологически достаточно упорядоченной системы — анализа черных металлов и сплавов — различия практически незначительны (табл. 11, рис. 60), что отмечалось и ранее [88].

Несколько больше, но в общем не очень велики различия и при анализе цветных металлов и сплавов (рис. 61). При анализе минерального сырья и аналитически сходных с ним веществ существенно меньшие межлабораторные погрешности наблюдаются при использовании гравиметрического и волюметрического методов (рис. 62).

ТАБЛИЦА 11.

Обобщенные данные о значениях коэффициента вариации (в %), характеризующего распределение межлабораторных погрешностей (обозначения: ЧМ — черные металлы и сплавы, ЦМ — цветные металлы и сплавы, НМ — неметаллические неорганические вещества)

Метод, группа веществ	Порядок содержания, %					
	10-4	10-3	10-2	10-1	100	10
Гравиметрический						
ЧМ	—	—	8,3	3,7	1,8	—
ЦМ	—	—	10	7,0	5,4	4,0
НМ	—	—	—	6,4	4,0	2,5
Волюметрический						
ЧМ	—	—	6,9	3,2	1,6	0,8
ЦМ	—	—	11	6,6	3,9	2,4
НМ	—	—	—	7,5	4,3	2,6
Фотометрический (фотоколориметрия, спектрофотометрия)						
ЧМ	—	—	6,9	3,5	1,8	—
ЦМ	—	—	11	7,0	4,7	—
НМ	—	21	15	11	8,3	6,1
Эмиссионный спектральный (фотографическая регистрация)						
ЦМ	—	8,4	7,0	6,0	—	—
НМ	45	30	21	15	10	7,5
Атомно-абсорбционный						
ЦМ	15	12	10	7,6	—	—
НМ	—	14	12	11	9,1	8,0
Активационный						
НМ	—	16	13	11	8	—

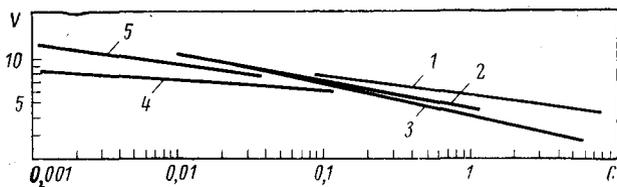


РИС. 61. Зависимость между V и C при выполнении анализов цветных металлов и сплавов различными методами:

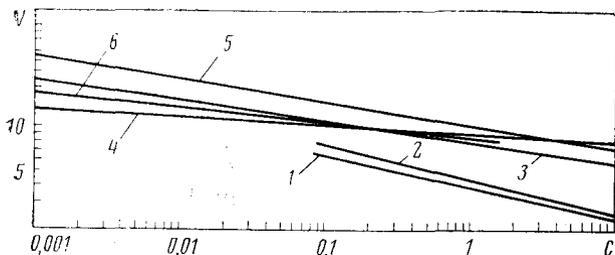
1 — гравиметрическим; 2 — фотометрическим; 3 — волюметрическим; 4 — спектрографическим; 5 — атомно-абсорбционным.

В связи с изложенным следует обратить внимание на то, что каждый метод, как известно, характеризуется некоторым оптимальным для его применения диапазоном содержаний. Так, известно, что гравиметрические методы менее пригодны для определения малых содержаний. В связи с этим важно различать в необходимых случаях, к каким методам относятся данные о точности в том или ином интервале содержаний. Учитывая это, использование понятий «средний метод», «средний элемент», «средний материал», предлагаемых в работе [81] в качестве некоторых обобщенных характеристик, может привести к дезинформации, если эти понятия не будут применены в четко определенном контексте: должно быть указано, какие методы включены в рассматриваемую группу, применяется ли каждый из этих методов в оптимальном для него интервале содержаний, какие группы веществ анализируются и т. п.

Несмотря на то что прослеживаются определенные закономерности в значениях величин, характеризующих точность, достигаемую при использовании разных методов, следует осторожно подходить к трактовке выражений типа «этот метод точнее, чем другой»: точность результатов, как хорошо известно опытным аналитикам, зависит не только от потенциальных возможностей метода, но и от реальных условий работы каждой лаборатории.

РИС. 62. Зависимость между V и C при выполнении анализов минерального сырья и сходных с ним объектов (кроме цементов) различными методами:

1 — гравиметрическим; 2 — волюметрическим; 3 — фотометрическим; 4 — атомно-абсорбционным; 5 — спектрографическим; 6 — активационным



Для методов анализа органических и биологических объектов исходной информации, достаточной для выводов, мало. По-видимому, для наиболее часто выполняемых анализов возможности разных методов близки. Однако нередко применение разных методов приводит к получению результатов, различающихся в несколько раз и более, например при выполнении некоторых клинико-химических анализов.

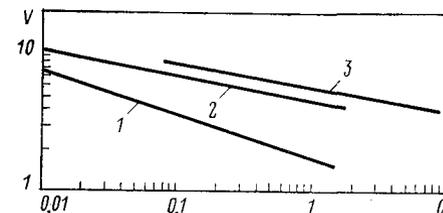
Если попытаться дать сравнительную характеристику точности анализа разных больших групп веществ, то для неорганических веществ можно отметить четкую тенденцию: наименьшие межлабораторные погрешности характерны для анализа черных металлов и сплавов, наибольшие — для анализа неметаллических веществ (минерального сырья и сходных с ним объектов). Цветные металлы и сплавы занимают промежуточное положение (рис. 63). Объяснение этому можно дать, если учитывать разную сложность каждой из указанных групп веществ как объектов анализа (для неметаллических систем, возможно, и трудности получения однородных проб), а также различную насыщенность средствами контроля правильности результатов — стандартными образцами. Для анализа цементов, испытаний продуктов переработки нефти и ряда других метрологически неупорядоченных систем точность анализа намного хуже: коэффициенты вариации, характеризующие межлабораторные погрешности, в этом случае в 3—8 и более раз больше, чем при анализе черных металлов; примерно во столько же раз больше отношение коэффициентов, характеризующих межлабораторные и внутрилабораторные погрешности.

Что касается улучшения точности анализов с течением времени, то для методов неорганического анализа тенденция к улучшению наблюдается, правда, не столько вследствие совершенствования «классических» методов, сколько в результате перехода на физико-химические методы и их совершенствования (для содержаний начиная от процентов и ниже). Когда метод не имеет сильного конкурента (например, гравиметрический в области содержаний порядка десятков процентов), тенденция к улучшению точности выражена слабо применительно к прецизионным анализам, а для массовых анализов прослеживается некоторая корреляция с процессом насыщения лабораторий стандартными образцами.

Существует несколько важных областей деятельности аналитической службы, где использование данных о реально обеспечивае-

РИС. 63. Обобщенная оценка зависимости между V и C при выполнении анализов:

1 — черных металлов; 2 — цветных металлов и сплавов; 3 — минерального сырья и сходных с ним объектов (кроме цементов).



мой точности представляется обязательным. К их числу относятся следующие [85, 86].

1. Разработка основных направлений и программ работ в области создания и совершенствования теоретических основ и конкретных методов анализа, а также в области аналитического приборостроения с учетом необходимости сосредоточить усилия на ликвидации слабых (по точности) звеньев в системе аналитической службы.

2. Стандартизация методик количественного анализа и стандартизация материалов.

3. Сравнение достоинств вновь разработанных методов и аппаратуры с достигнутым уровнем.

4. Планирование разработок стандартных образцов и аналогичных им по назначению средств (например, образцовых аналитических приборов) с учетом необходимости улучшить обеспеченность такими средствами звеньев аналитической службы, наименее благополучных по точности получаемых результатов анализа.

5. Планирование метрологических характеристик стандартных образцов и аналогичных им по назначению средств, подлежащих разработке, и суждение о качестве выпускаемых стандартных образцов (и аналогичных средств): их погрешности не должны превышать определенной доли реальных погрешностей массовых анализов (или их значений, ожидаемых после введения стандартного образца или аналогичного средства в эксплуатацию [2]).

6. Оценивание достоверности экспериментальных данных в области материаловедения [29, 30, 108].

Учитывая это, важно подчеркнуть, что сбор данных о реально обеспечиваемой точности различных анализов, их критическое оценивание, сопоставление, обобщение и использование должны рассматриваться как неотъемлемая часть совершенствования аналитической службы.

Синтез аналитической службы как системы.

Ее реализация и совершенствование

ВЫБОР МЕТОДИКИ АНАЛИЗА (АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРА)

Задачу о выборе методики (прибора) приходится решать при проектировании деятельности участка аналитической службы, стандартизации методик (приборов), в текущей деятельности лаборатории и в других практически важных случаях. К сожалению, решению этой задачи посвящено немного работ. В них обсуждается сравнение разных методов по двум-трем параметрам [109], использование обобщенного критерия для подобных сравнений [110], изложены рекомендации общего характера [110], указания о поиске литературных данных и несколько вопросов, на которые надо искать ответы при выборе методики [111]. В работе [112] обсуждаются вопросы, относящиеся к обоснованию выбора метода анализа для автоматизации контроля химического состава объектов горнорудной и металлургической промышленности. В связи с этим желательнее более подробное обсуждение задачи. Было бы неверным отрицать значение опыта и интуиции для ее решения, правильнее полагать, что они являются одними из важнейших необходимых условий. Вместе с тем, наиболее эффективным представляется сочетание их с преимуществами системного подхода.

10.1. СОДЕРЖАНИЕ ЗАДАЧИ

Пусть необходимо обеспечить выполнение определений i -го компонента (или нескольких компонентов) в j -м интервале (нескольких интервалах) содержания в k -м веществе (группе веществ). Подобная задача может возникнуть при создании нового участка аналитической службы, развитии или модернизации действующего. Во всех подобных случаях решение обычно состоит из двух этапов: выбора метода, пригодного в принципе для выполнения заданного вида анализа, как основы конкретной методики или функциональной схемы аналитического прибора, и выбора конкретного варианта его реализации — методики. (Для краткости да-

лее будем говорить лишь о методике, но изложение будет относиться и к методу, прибору.) Указанный выбор основан на сопоставлении с одной стороны — требований, которые должны быть удовлетворены при использовании методики (например, требования к продолжительности анализа), а также ресурсов (например, производственной площади), с другой стороны — возможностей удовлетворить указанным требованиям с учетом имеющихся ресурсов при использовании той или иной методики.

Рассмотрим сначала наиболее простую задачу, когда, строго говоря, выбрать не из чего: имеется лишь одна методика и надо определить, пригодна ли она для использования по конкретному назначению. Если определяющее требование — лишь одно (например, точность) и ограничений нет (например, производственная площадь достаточна), а выводы из научного анализа существа методики или опыт ее применения таковы, что позволяют рассчитывать на возможность получать приемлемые результаты, то принятие решения не встречает трудностей. Однако в общем случае требований и ограничений может быть несколько. Продолжая решать задачу применительно к такой общей ситуации, когда, к тому же, трудно полностью удовлетворить всем важным требованиям и «вписаться» в ограничения, можно попробовать смягчить одно из требований, например к точности, обеспечив этим, например, возможность выполнять анализ с приемлемой продолжительностью. Такую процедуру мы будем называть согласованием параметров методики (о содержании понятия «параметр методики» — см. ниже). В результате можно получить количественную или, в крайнем случае, качественную модель ситуации, описывающую возможности, ограничения и связи между ними.

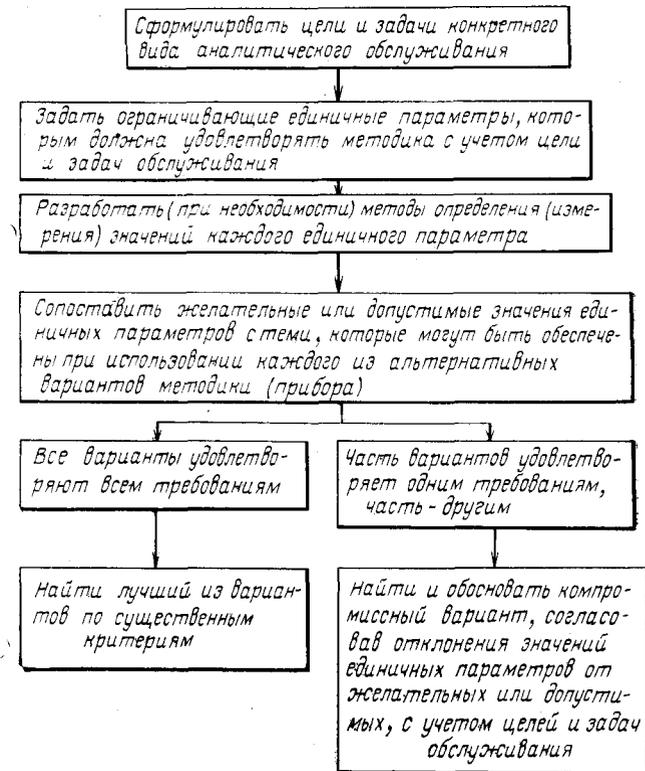
Задача усложняется, когда имеются две (или более) методики, заслуживающие внимания. Для каждой из них, в общем случае, целесообразно сначала осуществить описанную выше процедуру. Это даст представление о зависимости каждого параметра от значений остальных. При этом может оказаться, что всем важным требованиям, при заданных ограничениях, в наибольшей степени удовлетворяет лишь одна из методик. В этом случае выбор, конечно, однозначен: эту методику рассматривают как лучший вариант. Если же хотя бы одному из важных требований не удовлетворяет ни одна методика или все они требуют ресурсов, которых нет, то решение также однозначно: все рассматриваемые методики отвергаются. Наконец, всем важным требованиям при заданных ограничениях могут удовлетворять с тем или иным приближением две методики или более. В последнем случае важно сравнить эффективность их применения (например, затраты на аппаратуру, на освоение и т. п.). Все подобные процедуры мы будем называть сравнением методик.

С учетом изложенного выбор методики (метода, прибора) можно определить как процедуру, включающую: анализ возможностей одной или анализ и сравнение возможностей нескольких ме-

тодик, а также условий, необходимых для успешного применения той или иной методики; сопоставление итогов этого анализа и сравнение с предъявляемыми требованиями, а также с имеющимися ресурсами; принятие решения о лучшем варианте из числа рассмотренных. Общая последовательность действий для выбора методики (прибора) приведена на схеме 1.

Цель, для достижения которой проводят выбор методики (прибора), обычно формулируют в общем виде, например «Обеспечить оперативный контроль технологического процесса изготовления некоторого продукта». Формулировка задачи конкретизирует цель, например: «Обеспечить оперативное определение содержания таких-то примесей в таком-то веществе непосредственно по ходу технологического процесса его изготовления с предельной (для доверительной вероятности 0,95) погрешностью, не превышающей 12—15% от содержания, с продолжительностью анализа не более 10 мин и возможностью выполнять около 200 анализов в сутки».

Схема 1
Стадии выбора аналитической методики (прибора)



10.2. ПАРАМЕТРЫ МЕТОДИКИ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ЗНАЧЕНИЙ

С учетом определений, приведенных в гл. 1, качество методики можно определить как совокупность ее характеристик, обуславливающих возможность решать аналитические задачи в соответствии с назначением этой методики при ее использовании в предусмотренных условиях. Чтобы объективно оценить качество методики, необходимо охарактеризовать ее возможности количественно, с помощью определенных показателей.

Параметр методики — понятие, включающее две группы характеристик: относящиеся к самой методике (например, интервал содержания, которые можно определять, достижимая точность результатов) и к условиям, необходимым для применения методики в соответствии с ее назначением (например, аппаратура, производственные площади).

В структуре параметра методики можно выделить следующие элементы: наименование (например, «продолжительность анализа»), формулировку (например, «интервал времени от поступления пробы в лабораторию до выдачи результата анализа»), размерность (например, «минуты»), числовое значение (например, «не более 7 мин»). Таким образом, в данном примере параметр формулируется как «продолжительность анализа от поступления пробы в лабораторию до выдачи результата анализа — не более 7 мин». Параметр будем считать заданным, если указаны его существенные элементы. Если параметр методики относится к одной ее характеристике (например, к потребности в производственной площади), то его уместно называть единичным. Если же он зависит от нескольких характеристик, то его уместно называть комплексным (интегральным). Примером последнего может служить параметр «затраты на разработку, изготовление и эксплуатацию аналитического прибора». Значения единичных и комплексных параметров могут быть выражены непосредственно, например продолжительность анализа в минутах, или в виде относительных показателей — их отношений к значению соответствующего базового показателя, т. е. принятого в качестве исходного для сравнительных оценок.

В числе параметров методики (прибора) можно выделить, как наиболее общие, следующие.

1. Характеристики объекта анализа — вещество (группа веществ), которое может подвергаться анализу; компоненты, которые могут быть определены, и интервалы их содержания; другие компоненты и интервалы их возможных содержаний, наличие которых следует учитывать (например, предусматривать этап отделения); агрегатное состояние и прочие особенности анализируемого вещества.

2. Оперативность — быстродействие, характеризуемое допустимым интервалом времени от начала анализа до выдачи его результата; производительность, характеризуемая количеством определений в единицу времени.

3. Метрологические характеристики.

4. Возможность применять ее в тех или иных условиях: в лабораторном корпусе, в производственном помещении, в полевых условиях, в передвижной лаборатории с использованием того или иного средства транспорта, в экстремальных условиях.

Как отмечалось, при выборе методики параметры, характеризующие ее возможности, должны быть сопоставлены с требованиями, а также с ресурсами и ограничениями. При этом, в общем, надо принимать во внимание и другие показатели (параметры), а именно.

1. Показатели технологичности.

а) Потребность в дополнительном (новом, специфическом) оборудовании, реактивах.

б) Потребность в производственных помещениях, специальных устройствах для обеспечения безопасности и охраны труда, в специфических источниках энергии, вспомогательных устройствах и т. п.

в) Масса и габариты аппаратуры (особенно для передвижных лабораторий).

г) Универсальность методики — возможность определить все или хотя бы часть компонентов с использованием небольшого числа методов или, лучше, одного метода; при прочих равных условиях обычно невыгодно определять один из компонентов, например, спектрофотометрическим, другой титриметрическим, остальные полярографическим методом.

д) Число и простота операций, необходимых для взятия, обработки, доставки пробы в лабораторию и подготовки ее к анализу: желательно, чтобы число их было минимальным, а простота — максимальной.

е) Число и простота операций, необходимых для перевода пробы в то состояние, в котором она, собственно, анализируется: в раствор, в газовую фазу, в плазму. Более предпочтительны варианты без вскрытия пробы, например рентгеноспектральный, активационный и аналогичные методы, или, в крайнем случае, такие, в которых меньше подобных операций и они более просты или менее трудоемки.

ж) Селективность (избирательность) — степень независимости определений разных компонентов. Желательно, чтобы определению каждого из них не мешали другие из числа тех, которые могут присутствовать в анализируемом веществе. Иными словами, должна быть рассмотрена возможность выполнять анализ без (или с минимальным количеством) предварительных отделений компонентов друг от друга. Методика, при использовании которой число таких операций наименьшее (или они исключены), более предпочтительна при прочих равных условиях.

з) Возможность достигнуть и поддерживать стабильность условий выполнения анализов. С этой точки зрения наименее пригодны методики (приборы), при использовании которых необходимо под-

держивать постоянство большого количества трудно контролируемых факторов, влияющих на правильность результата анализа: чистоту реактивов, посуды, постоянство скоростей реакций и их полноту и т. п.

и) Возможность автоматизации.

к) Возможность непосредственно использовать выходной аналитический сигнал в качестве входного для устройств, осуществляющих управление системой, которую предстоит обслуживать с помощью той или иной методики (прибора).

2. Показатель «персонал»

а) Квалификационные требования к персоналу, необходимому для освоения и эксплуатации методики (прибора). Обычно для освоения необходим персонал более высокой квалификации, чем для эксплуатации. Нередко, однако, обе эти стадии работ выполняет один и тот же персонал. Методика (прибор), эксплуатация которой возможна с использованием менее квалифицированного персонала, обычно более предпочтительна при прочих равных условиях. Однако не исключено, что выполнение однообразных операций, не требующих значительных знаний, может привести к потере престижа данной специальности и к затруднениям при комплектации персоналом; в подобных случаях необходим учет социологических аспектов задачи.

б) Штат необходимого персонала. Он определяется трудоемкостью не только собственно аналитических операций, но и смежных, из числа тех, которые могут определяться особенностями выбранной методики. Такими операциями являются подготовка проб, профилактика, ремонт и юстировка аппаратуры, приготовление дистиллированной воды, растворов реактивов и т. п.

3. Показатели надежности.

а) Технологическая надежность, которая характеризуется общепринятыми показателями, например вероятностью безотказной работы прибора в течение определенного интервала времени, причем под отказом понимают выход из строя тех или иных узлов, блоков, приводящий к полному или частичному прекращению работоспособности установки.

б) Метрологическая надежность, которая характеризуется аналогично, но под отказом понимают выход погрешностей результатов анализа за пределы допустимых значений. Этот показатель связан с вероятностью появления погрешностей анализа, превышающих предельное значение допустимой погрешности.

Надежность обеспечивается мерами по увеличению вероятности безотказной работы каждого оператора (экземпляра прибора) и резервированием персонала (приборов или их наименее надежных узлов).

4. Показатели стандартизации и унификации. Известно, что, в широком смысле, стандартизация и унификация осуществляются не только как закрепление тех или иных положений в нормативно-технических документах, но и как неформальный отбор лучших

процедур, приемов. С учетом этого можно говорить о показателях стандартизации и унификации методики в том и другом смысле. Очевидно, что методика (прибор), характеризующаяся более полным использованием стандартизованных и унифицированных (в широком и узком смысле) решений, более предпочтительна, если это не влечет за собой ухудшения других ее показателей.

5. Патентно-правовые показатели. Необходимость учета этих показателей возникает при выборе методики (прибора), защищенной патентами или авторскими свидетельствами.

6. Показатели безопасности, эргономические и эстетические показатели. Допустимость использования методик, предусматривающих работу в условиях, характеризующихся потенциальными источниками повышенной опасности или вредности (высокое напряжение, токсические или вредные вещества, ионизирующее излучение, шум, электромагнитные поля и т. п.), должна быть рассмотрена со всем вниманием. Предотвращение недопустимых или нежелательных воздействий на персонал или экологическую обстановку региона может повлечь за собой изменение значений таких параметров методики (аппаратуры), как, например, производственные помещения (необходимость установки соответствующих дополнительных устройств). В числе эргономических показателей — гигиенические, антропометрические (например, соответствие аппаратуры размерам и форме человеческого тела и его частей), физиологические (максимальная скорость выполнения отдельных операций при анализе), психофизиологические (например, цвет и яркость сигналов на табло прибора), психологические (например, соответствие прибора психологическим особенностям и возможностям человека, соответствие интенсивности обмена информацией в системе «человек — прибор», в том числе количество и расположение контрольных и сигнальных приборов, за которыми должен следить оператор во время выполнения анализа). Значение эргономических показателей возрастает по мере усложнения задач аналитической службы. В числе эстетических показателей — такие как внешний вид аналитического прибора, гармоничность его сочетания с окружающей обстановкой, соответствие форм прибора его назначению, цветовая гамма окраски, совершенство отделки и т. п. Учет эргономических и эстетических показателей проводят на основе общетехнических положений.

7. Экономические показатели. Применительно к задачам аналитического обслуживания производства и потребления веществ важнейшим и наиболее общим показателем является соотношение затрат на разработку, совершенствование методики (прибора), приобретение лицензии, аппаратуры, эксплуатацию (включая оплату персонала), амортизационные отчисления и др. и потерь, которые несут не только изготовители, но и потребители продукции из-за несовершенства системы анализов до применения выбранной методики (прибора) [31]. В ряде случаев затраты должны быть сопоставлены с экологическими последствиями и другими аргумента-

ми, не всегда непосредственно относящимися к сфере экономики. К сожалению, использование критериев типа «соотношение затрат и потерь» предполагает введение в расчеты ряда показателей, значения которых обычно трудно определить (например, потеря у потребителей при длительной эксплуатации изделий из веществ, марочный состав которых будет определен неверно вследствие недостаточной точности анализа). Поэтому в подобных случаях часто ограничиваются сопоставлением предлагаемого и так называемого базового варианта методики или аналитического прибора [11] (см. также разд. 1.3). Иногда при обсуждении экономических показателей целесообразно учитывать также возможность использовать аппаратуру для решения других (кроме заданной) аналитических задач. Так, хроматограф может быть использован для анализа не только тех продуктов, которые выпускает предприятие сейчас, но и тех, которые оно будет изготавливать в будущем.

При всей важности экономических показателей, они не всегда являются определяющими. Это обусловлено рядом причин. Часто затраты на аналитическое обслуживание являются вынужденными в том смысле, что без него нельзя обойтись. Нередко они составляют лишь малую часть общих затрат на производство некоторой группы продуктов. Наконец, во многих случаях сразу ясно, что ожидаемый эффект (например, от перехода на вариант, обеспечивающий увеличение оперативности аналитического контроля) существенно превышает затраты.

Естественно, что в зависимости от конкретных обстоятельств необходимо принимать во внимание все или только часть перечисленных показателей.

Что касается определения значений показателей, то существует несколько общих методов, объективных и субъективных. В числе объективных: измерительный — основанный на использовании технических измерительных средств и методов (так, правильность результатов анализа может быть определена путем использования стандартных образцов); расчетный — основанный на вычислениях с использованием значений параметров, найденных другими методами (так, необходимость в защитных устройствах может быть определена с учетом данных о биологически допустимых дозах поглощенного ионизирующего излучения); регистрационный — основанный на обнаружении и подсчете количества некоторых событий (так, необходимость резервирования аналитических приборов для обеспечения надежности аналитического контроля может определяться на основе обнаружения и подсчета числа отказов в период их опытной эксплуатации). В числе субъективных: экспертный метод, основанный на мнениях специалистов-аналитиков, приборостроителей, технологов; социологический, основанный на сборе и учете мнений фактических или возможных потребителей, — лиц, которые эксплуатируют или будут эксплуатировать методику (прибор). Нередко экспертный и социологический методы могут быть объединены, если среди потребителей имеются специалисты, не

уступающие по своей квалификации экспертам. Выделяемый иногда органолептический метод, основанный на определении значений показателей качества по данным анализа восприятий органов чувств человека, без применения технических измерительных или регистрационных средств, применяют для суждения об эргономических или эстетических показателях (например, об удобстве или внешнем виде аналитического прибора). Однако практически, этот метод является составной частью экспертного или социологического.

10.3. СОГЛАСОВАНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ

Выбор методики (прибора) наиболее легок, когда он осуществляется лишь по одному единичному параметру, а остальные не являются ограничивающими. В остальных случаях он усложняется и обычно не может быть сведен к поиску (разработке) «волшебной пули» — варианта, позволяющего удовлетворить оптимальному значению каждого из ограничивающих единичных параметров. Как правило, приходится искать компромиссные решения, используя метод последовательных приближений и учитывая при этом последствия того или иного отступления от оптимума значения каждого параметра, — согласовывать значения параметров. Эта процедура относится к многокритериальным задачам оптимизации. Для решения таких задач универсальный подход не выработан. С учетом этого, в зависимости от ситуации, приходится прибегать к использованию либо строгих методов решения (если это возможно), либо эвристических, когда, сопоставляя некоторые исходные утверждения, выявляют наиболее вероятные закономерности, связи, механизмы действия, либо комбинированных решений (абдуктивных), основанных на использовании прошлого опыта [113]. При этом целесообразно принять во внимание, что сложились три общих способа действий [8]. Применительно к обсуждаемой задаче их можно изложить в следующем виде. Первый (основной) — расположить требования к методике и условиям ее применения по важности (ранжировать), начиная с наиболее важных. Далее надо искать вариант, оптимальный по первому, наиболее важному требованию. Если он найден, процедуру повторяют применительно ко второму и последующему требованиям. При этом может оказаться, что удовлетворить последующему требованию можно, лишь изменив (смягчив) предыдущее требование (примеры — см. ниже). Таким образом, данный способ основан на итерационной процедуре (последовательных приближениях). Второй способ — превратить все параметры, кроме одного, в заданные (в достаточном широком интервале). Такой способ решения не всегда возможен. Третий способ — найти некоторый единый критерий эффективности методики (прибора), например в виде суммы произведений частных критериев на коэффициенты их весомости. Подобный способ требует обхода ряда принципиальных трудностей и пригоден лишь

в четко определенных частных условиях (см. более подробно — конец этого раздела). Лицо, ответственное за выбор аналитической методики (прибора), должно ясно представлять и сообщить привлекаемым специалистам — математикам, что входные величины, используемые для решения подобных задач, являются приближенными, иногда — случайными, а нередко и субъективно выбранными.

С учетом изложенного ниже приведены сравнительно простые схемы выбора. Они рассмотрены в порядке возрастания их сложности.

10.3.1. Выбор по одному единичному параметру

Пусть все параметры методики, кроме одного, не являются ограничивающими. Необходимо выбрать методику (или ее вариант), удовлетворяющую заданному значению ограничивающего параметра.

Пусть, например, необходимо выбрать методику спектрографического анализа некоторого продукта на содержание примесей элементов-металлов, обеспечивающую возможность количественно определять содержание каждой из этих примесей, в интервале от сотых до десятых долей процента. Здесь указан лишь один ограничивающий параметр — интервал содержания. Решение подобных задач состоит в том, что, используя доступные источники информации, выбирают потенциально перспективные методики (или их варианты), а при отсутствии данных совершенствуют некоторый исходный вариант методики или разрабатывают ее вновь. В принципе, каждая из таких методик после освоения и проверки пригодна для применения.

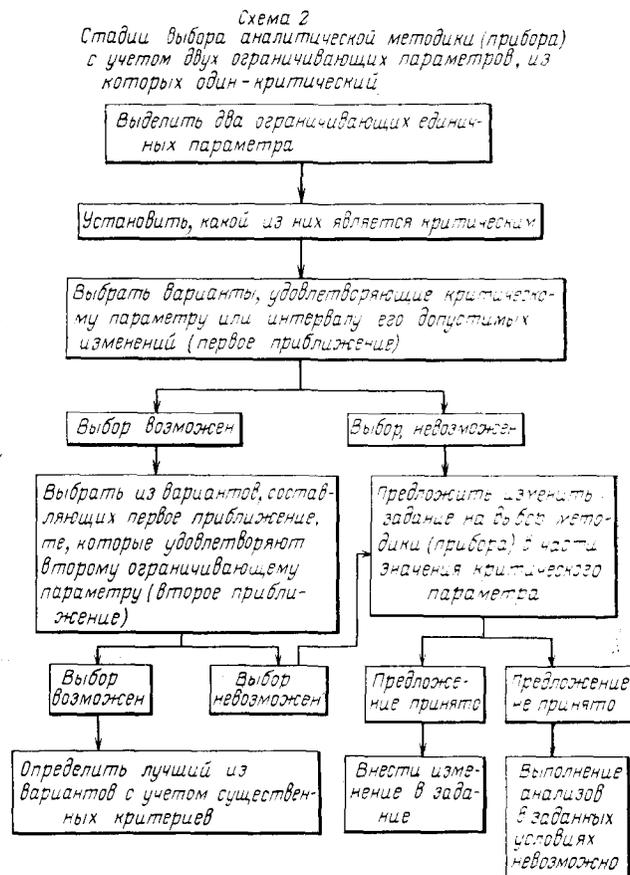
Однако, несмотря на то что остальные параметры не являются ограничивающими, обычно выполняют сравнение нескольких альтернативных вариантов из числа наиболее перспективных, учитывая при этом те или иные обстоятельства. Так, в приведенном выше примере может оказаться, что наиболее пригодны методики эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрального анализа. Однако приборы для эмиссионного анализа могут оказаться более загруженными по сравнению с предназначенными для атомно-абсорбционного анализа. С учетом этого окончательно будет выбран второй вариант. Если принята ориентация на эмиссионный анализ, то могут быть сравнены варианты с искровым и дуговым возбуждением спектра. При этом может оказаться, что пригоден и тот и другой, но вследствие большего шума при искровом возбуждении предпочтение будет отдано дуговому источнику.

10.3.2. Выбор по двум единичным параметрам

Наиболее ясен способ выбора, когда один из ограничивающих параметров является критическим. В этом случае задачу решают в два этапа: сначала применительно к критическому, за-

тем — ко второму, при выбранном или компромиссном значении критического.

Пусть в условиях предыдущего примера надо определять примеси при продолжительности анализа не более 12 мин. Продукт растворим лишь в кислотах при относительно продолжительном нагревании. Если принять, что принципиальная возможность определять спектрографическими методами содержания элементов-металлов порядка сотых и десятых долей процента не вызывает сомнений, то ограничивающих обстоятельств два: продолжительность анализа и особенность продукта. Критический параметр — особенность продукта, так как длительность операции перевода его в раствор исключает возможность выполнить анализ в течение 12 мин. С учетом этого отвергнута методика атомно-абсорбционного анализа и принята методика эмиссионного спектрографического. Далее можно выбрать лучший вариант последней методики, например искровое или дуговое возбуждение спектра. Последователь-



ность действий в этом случае приведена на схеме 2 (начало и левая ветвь схемы). Для краткости не указаны операции формулирования цели, задач обслуживания и разработки методов определения (измерения) значений каждого единичного параметра рассматриваемой методики.

Иногда может оказаться, что если ориентироваться на заданные значения критического параметра, то нельзя выполнить требования второго ограничивающего параметра. Так, исключив в приведенном примере атомно-абсорбционный метод, можем обнаружить, что при использовании эмиссионного спектрального анализа возникают неприемлемо большие погрешности, хотя он и позволяет выполнять определение в течение 12 мин. В подобных случаях, поскольку заданы лишь указанные два метода, оказывается необходимым предложить увеличить допустимую продолжительность анализа, с тем, чтобы использовать метод атомной абсорбции. Если предложение не принято, выполнение анализов в заданных условиях невозможно (начало и правая ветвь схемы).

Выбор облегчается, если сначала задано не жесткое требование, а интервал приемлемых значений одного или, лучше, обоих параметров. Пример жесткого задания: продолжительность анализа не более 8 мин при погрешности его результата не более 5% (отн.). Пример задания, учитывающего трудность решения задачи: достаточна продолжительность анализа 8—12 мин (лучше — 8 мин) при погрешности его результата в пределах 3—7%.

Определение допустимых отступлений от оптимума следует производить на основе анализа их последствий (техничко-экономических, экологических и др.).

10.3.3. Выбор при числе ограничивающих параметров, большем двух

В этом случае следует составить иерархическую последовательность единичных параметров (осуществить их ранжирование). Возможны два подхода к ранжированию: по важности того или иного параметра (например, для производства) и по трудности удовлетворить требования, относящиеся к тому или иному параметру.

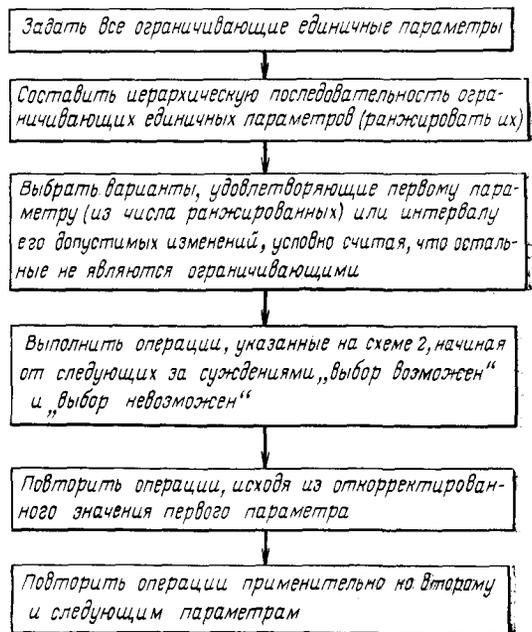
Пусть для некоторого вида аналитического обслуживания параметры по их важности ранжированы в последовательности: продолжительность анализа, точность его результатов, производственные помещения. По трудности же удовлетворить соответствующие требования последовательность параметров такая: точность результатов, продолжительность анализов, помещения. Несмотря на кажущуюся необходимость выбора сначала по наиболее важному параметру (продолжительности), следует начинать выбор с наиболее трудно достижимого (точности). Необходимость такого способа действий объяснима. Если решение для наиболее «трудного»

для аналитика параметра (заданного жестко или в виде интервала допустимых значений) не будет найдено, то и вся задача не получит решения, так как наиболее трудный параметр, хотя не является самым важным, — необходимый.

С учетом изложенного целесообразна последовательность действий, приведенная на схеме 3.

Что касается использования комплексных показателей (например, стоимости одного определения, количества получаемой информации), то такой подход является методически правомерным при условии, что каждый из вариантов пригоден для решения конкретной аналитической задачи и надо лишь выбрать из их числа лучший. Эти две ситуации, когда необходимо согласовать значения разных показателей (часто противоречивые) и когда надо сравнить варианты в условиях, характеризующихся тем, что ни один из существенных показателей не является ограничивающим, надо четко различать. Применительно к сходной проблеме — оценке качества продукции — справедливо отмечено: «...даже при одном каком-нибудь неудовлетворительном показателе обобщенный показатель качества считается неудовлетворительным» [114]. Возможности и ограничения подхода с использованием комплексных показателей обсуждены, в частности, в работах [8, 115].

Схема 3
Стадии выбора аналитической методики (приборы, при наличии более чем двух ограничивающих параметров)



Содержание предыдущего раздела относилось к выяснению возможности использовать ту или иную методику (прибор) путем нахождения некоторого сочетания значений единичных параметров, признанного наилучшим при существующих ограничениях. Аналогичный поиск может быть выполнен и применительно к другой методике (прибору). В подобной ситуации возникает задача выбрать лучший из двух или более таких вариантов. Универсальное решение подобной задачи, по-видимому, невозможно. Однако представляется важным рассмотреть обстоятельства, которые должны быть приняты во внимание при выработке частных решений.

Сравнению имеет смысл подвергать лишь методики, которые по всем существенным параметрам признаны пригодными для решения поставленной аналитической задачи. Когда приемлемы значения для всех существенных параметров методики, кроме одного-двух, может возникнуть желание все же включить ее в число взаимно сравниваемых. Однако, если для этой методики не удалось предварительно найти компромиссное сочетание значений всех существенных параметров, то такая методика в заданных условиях не будет соответствовать своему назначению. Следовательно, сравнивать ее с методиками, признанными удовлетворительными, не имеет смысла. Можно лишь еще раз взвесить, правильны ли были поиски компромиссного сочетания значений параметров при рассмотрении возможностей этой методики (некоторые допускаемые ошибки рассмотрены ниже).

Сравнение по одному параметру обычно не представляет трудностей. Так, если установлено, что при прочих равных условиях одна методика характеризуется погрешностью результата ξ_1 , а другая ξ_2 , то при $\xi_1 < \xi_2$ имеются основания отдать предпочтение первой. Однако кажущаяся простота подобных сравнений может привести к ошибочным выводам, если не проверить правильность исходных посылок. Наиболее часты следующие нарушения правильности таких посылок.

1. Рассмотрение значений некоторых показателей как точных величин, в то время как они являются приближенными, или как достаточно типичных и представительных, в то время как они таковыми не являются. Это чаще может относиться к оценкам оперативности (быстродействие, производительность), метрологических характеристик, селективности, надежности, экономических показателей.

2. Неверность исходных данных или пренебрежение частью их, например заниженная оценка потерь у потребителя химического продукта, вызванных несовершенством методики (прибора) недооценка времени, нужного для внедрения методики.

3. Игнорирование необходимости прогноза, хотя бы приближенного, например возможности использовать аппаратуру для реше-

ния других поставленных аналитических задач или задач, которые могут возникнуть в недалеком будущем, возможности быстрого морального старения дорогостоящей аппаратуры и т. п.

Изложенное, по-видимому, не требует обоснования, за исключением того, что в число параметров, значения которых могут оказаться установленными недостаточно точно, включена селективность. Это связано с тем, что одной качественной характеристики («компонент при некоторой его концентрации мешает определению интересующего» или «не мешает») обычно мало. Нужно учитывать, что само понятие «мешает» («не мешает») должно быть охарактеризовано количественно, а допустимое влияние регламентировано с учетом назначения методики (прибора). Так, в течение длительного времени продолжалась дискуссия о том, зависят ли результаты спектрального анализа металлических сплавов от структуры последних. Между тем, подход с метрологических позиций (да и с чисто логических) показывает, что обоснованный ответ может быть дан только с учетом допустимой погрешности результата анализа: так, если она в области малых содержаний допускается до 30% (отн.), то влияние структуры сплава, вносящее погрешность 10%, допустимо. Такая же погрешность при определении содержаний порядка целых процентов (когда допускается погрешность 3—5%) неприемлема. К сожалению, подобный неконкретный подход не изжит, хотя его неэффективность отмечена давно [27].

Критерий, с помощью которого можно обоснованно судить о наличии или отсутствии мешающего влияния, может быть представлен в виде формулы [2]

$$|\hat{c} - \hat{c}_0| \leq \xi/n \quad (10.1)$$

где \hat{c} — результат анализа в ситуации, когда мешающее влияние возможно; \hat{c}_0 — то же в отсутствие этого влияния; ξ — допустимая погрешность для данного вида анализа; $1/n$ — коэффициент, учитывающий, какую часть ξ можно допустить как результат неполного исключения мешающего влияния.

Если источников частных погрешностей, от которых зависит ξ , достаточно много (не менее 3—4) и каждый из них вносит погрешность, не превышающую (0,3÷0,5) ξ , то в формуле (10.1) можно принять $2 < n < 3$. Если эти условия не выполняются, а мешающее влияние устранить полностью не удается, то может оказаться необходимым уменьшить другие составляющие погрешности ξ , чтобы скомпенсировать погрешность из-за мешающего влияния. С учетом этого о достаточно полном устранении мешающего влияния чаще всего можно утверждать лишь в том случае, если оно вносит в результаты определений погрешность, не превышающую 0,3—0,5 общей допустимой погрешности. Чтобы достоверно выявить столь малую величину, необходим соответствующий план эксперимента [2]. Во всяком случае, полагать на основании лишь нескольких контрольных определений, что тот или иной компонент «не влияет», совершенно неверно. Пренебрежение этим в известной ме-

ре объясняет наличие необъяснимых, на первый взгляд, погрешностей в результатах анализа.

При сравнении по двум и более параметрам все изложенные замечания сохраняют силу. Дополнительным обстоятельством, которое должно быть принято во внимание, является то, что последствия изменений значения каждого из двух параметров могут быть описаны с учетом их связи между собой или влияния на третий, общий параметр. Первоочередной интерес в подобных случаях представляют задачи, в которых взаимосвязаны наиболее общие параметры: показатели оперативности (быстрота, производительность), метрологические (точность) и экономические (эффективность принятия того или иного варианта, в частном случае — стоимость анализов). Подход к решению ряда относительно простых задач такого рода сформулирован в публикациях [109]. Решение более сложных задач требует привлечения методов математического программирования.

Ниже приведены две задачи, решение которых основано на рекомендациях [109].

Задача 1. Сравнить две методики (прибора) с учетом точности результатов, допустимой продолжительности анализа одной отдельно поступающей пробы и фактической продолжительности одного определения. Принято, что стоимость анализа незначительна, а погрешности можно рассматривать как случайные.

Дано: τ — допустимая продолжительность анализа; S_1 и S_2 — оценки средних квадратических отклонений, характеризующих распределение погрешностей в сериях повторных (как частный случай — параллельных) определений; t_1 и t_2 — продолжительности одного определения. Определить зависимость между указанными величинами.

Решение.

1. Число определений, которые можно выполнить за время τ :

$$n_1 = \tau/t_1; \quad n_2 = \tau/t_2$$

2. Оценки величин, характеризующих погрешности результатов:

$$S_{x,1}^2 = S_1^2/n_1; \quad S_{x,2}^2 = S_2^2/n_2$$

3. Условие равнозначности результатов при продолжительностях одного определения t_1 и t_2 :

$$S_{x,1} = S_{x,2}$$

откуда

$$S_1^2 t_1 = S_2^2 t_2 \quad (10.2)$$

или

$$S_1^2/S_2^2 = t_2/t_1 \quad (10.2a)$$

Неравенство значений $S_1^2 t_1$ и $S_2^2 t_2$ свидетельствует о меньшей предпочтительности анализа в соответствующем варианте. Так,

при $S_1^2 t_1 > S_2^2 t_2$ вариант, характеризующийся значением $S_1^2 t_1$, менее предпочтителен при прочих равных условиях.

Пример. Пусть допустимая продолжительность анализа $\tau = 12$ мин. Подлежат сравнению два метода, характеризующиеся значениями $S_1 = 8\%$ (отн.), $S_2 = 5\%$ (отн.), $t_1 = 3$ мин, $t_2 = 10$ мин.

Ход решения: $S_1^2 t_1 = 8^2 \cdot 3 = 192$; $S_2^2 t_2 = 5^2 \cdot 10 = 250$; $S_1^2 t_1 < S_2^2 t_2$.

Таким образом, применение первого метода позволяет достичь более высокой точности результата, хотя $S_1 > S_2$, за счет увеличения числа параллельных определений. Заметим, что реализация подобного преимущества не всегда возможна, так как увеличение числа параллельных определений может привести к потере оперативности аналитического обслуживания.

Задача 2. Сравнить две методики (прибора) с учетом точности результатов, допускаемой общей стоимости p результата анализа и стоимостей p_1 и p_2 одного параллельного определения. Допущение — см. задачу 1.

Дано: p , p_1 , p_2 , S_1 , S_2 . Определить зависимость между указанными величинами.

Решение. Число определений, которые можно выполнить при допустимой стоимости анализа:

$$n_1 = p/p_1; \quad n_2 = p/p_2$$

Оценки величин, характеризующих погрешности результатов:

$$S_{x,1}^2 = S_1^2/n_1; \quad S_{x,2}^2 = S_2^2/n_2$$

Условие равной точности результатов при стоимостях одного определения p_1 и p_2 :

$$S_{x,1} = S_{x,2}$$

откуда

$$S_1^2 p_1 = S_2^2 p_2$$

или

$$S_1^2/S_2^2 = p_2/p_1$$

Трактовка неравенства значений $S_1^2 p_1$ и $S_2^2 p_2$ аналогична приведенной в задаче 1.

При одновременных определениях не одного, а нескольких компонентов в расчетах могут быть использованы усредненные показатели: \bar{t}_1 , \bar{t}_2 , \bar{p}_1 , \bar{p}_2 . Если учитывается не продолжительность анализа отдельно поступающей пробы, а производительность участка, то уместно оперировать величинами в расчете на одно определение.

Решение задач, связанных с учетом трех групп некоторых параметров (точности, продолжительности, стоимости), изложено в работе [109].

Более общим методом решения таких задач, как отмечалось, является математическое программирование в разных вариантах. Иногда может оказаться полезной оценка, как комплексного пока-

зателя, количества информации, которое можно получить при использовании той или иной методики [110, 116—118]. Однако при этом необходимо учитывать особенности комплексных показателей (см. выше). Так, отмечается [110, 116], что количество информации, даваемое методом анализа, в основном определяется затрачиваемым временем и разрешающей способностью аппаратуры (количеством всевозможных аналитических сигналов, которые можно различить). По такому критерию метод фотографического спектрального анализа на 15—20 элементов, безусловно, лучше метода, позволяющего определить лишь 5 элементов. Но может оказаться, что определение остальных элементов, кроме этих пяти, потребителю методики (прибора) не нужно или что точность фотографического метода спектрального анализа недостаточна. Следовательно, подход, ценный при химико-аналитических исследованиях или разработке методики (прибора) «впрок», и подход при выборе ее конкретного варианта, с учетом требований к методике в определенных условиях ее применения, осуществляются по разным критериям.

10.5. СТАДИИ РАБОТЫ ПО ВЫБОРУ МЕТОДИКИ (ПРИБОРА)

Наряду с рассмотренными выше задачами важное значение имеет организация работы по выбору методики (прибора). Основные этапы и приемы организации этой работы представлены в табл. 12.

После того как сформулирована постановка аналитической задачи (техническое задание, включающее не только собственно технические, но, при необходимости, и экономические, экологические требования), основными источниками информации, необходимой для выбора методики (прибора), являются: опыт специалистов, реферативные издания, библиографические указатели, обзоры, справочники, а также указатели стандартов, из которых можно почерпнуть информацию, относящуюся не только к «своему», но и к аналитически аналогичным объектам (например, при разработке методики определения малых примесей в какой-либо кислоте полезными могут оказаться сведения о методиках анализа других кислот). Чтобы облегчить выбор, представляется важным указывать в описаниях методик, по возможности полно и объективно, значения всех существенных параметров из числа перечисленных в разд. 10.3. Кроме того, необходимо указать общие характеристики методики (прибора): для анализа каких объектов она предназначена (группа химических продуктов, сплавов, почв и т. п.), в какой области деятельности (нефтехимическая промышленность, радиоэлектроника и др.), вид анализа (оперативный, маркировочный, арбитражный). Полезные сведения, относящиеся к постановке и решению конкретной аналитической задачи, содержатся в работе [110].

ТАБЛИЦА 12.

Основные этапы и приемы организации работы по выбору методики (прибора)

Этап	Содержание работы	Источники информации	Итог	Форма представления результата
1. Разработка технического задания	Составить перечень параметров и их значений, которым должна удовлетворять методика (прибор) при ее использовании в конкретных условиях	Данные, представленные системой, которую предстоит обслуживать результаты анализов	Перечень параметров и их значений (интервалов значений)	Техническое задание (ТЗ)
2. Выявление потенциально перспективных методов	Выяснить принципиальные возможности известных методов и ограничить, присутствующие или возникающие при их использовании, с учетом требований ТЗ	Экспертные оценки. Данные, содержащиеся в литературе	Выделение методов (метода), которые могут быть положены в основу аналитической методики или функциональной схемы прибора	Сводка вариантов (вариант) методов
3. Выявление потенциально перспективных методов (приборов), в основу которых положен выбранный метод	Выяснить принципиальные возможности известных методик (приборов) и ограничить, присутствующие или возникающие при их использовании с учетом требований ТЗ	Экспертные оценки. Расчеты специалистов. Данные, содержащиеся в литературе. Данные экспериментальной проверки	Выделение методики (методики), прибора (приборов), наиболее соответствующих требованиям ТЗ	Сводка вариантов (вариант) методик (приборов)
4. Согласование возможностей варианта, принятого на основании соответствующих требований ТЗ, с этими требованиями	Выяснить, соответствует ли вариант всем требованиям ТЗ. Если соответствует, принять его. Если нет, выявить: а) по каким параметрам не соответствует; б) при каких значениях параметров он будет соответствовать; в) возможно ли изменить требования ТЗ; г) если изменения возможны, внести их и повторить работу, начиная с этапа 2. д) если изменения невозможны, необходима разработка новых методов (методик, приборов)	Экспертные оценки. Расчеты специалистов. Данные экспериментальной проверки	Окончательный вариант методики (прибора)	Описание методики, Проект, макет, серийный экземпляр прибора

ОСВОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ (ПРИБОРА)

11.1. СУЩНОСТЬ ЗАДАЧИ

После того как аналитическая методика (прибор) или ее варианты выбраны, возникает очередная задача: воспроизвести ее в конкретных условиях*. Подготовка производственных помещений, аппаратуры, персонала является необходимой предварительной предпосылкой. Воспроизведение же других параметров, характеризующих качество методики (параметры оперативности, метрологические параметры), и составляет содержание работ по освоению и, при необходимости, совершенствованию методики. С учетом этого можно дать следующее определение: выбранная методика считается освоенной, если в конкретных условиях (лаборатория, аналитик, прибор) достигнуты, или превзойдены в лучшую сторону, и устойчиво поддерживаются значения параметров, характеризующие ее качество, принятые как нормативные.

Начало стадии освоения методики может быть определено достаточно четко — это создание условий, необходимых для выполнения операций, содержащихся в описании методики. Конец этой стадии не прослеживается столь определенно: освоение считается законченным, когда соответствующие параметры не только достигнуты, но и устойчиво воспроизводятся. О таком устойчивом воспроизведении можно судить лишь в результате достаточно массовых наблюдений. Во всяком случае формально необходим момент, когда принимается решение о переходе к серийным анализам. Этот момент и можно считать окончанием освоения. Об условиях, необходимых и достаточных для принятия такого решения, следует смотреть разд. 11.4.

Наиболее трудно достигнуть и поддерживать значения метрологических параметров, в особенности правильность получаемых результатов. Опытным аналитикам и наладчикам аппаратуры хорошо известно, что воспроизвести в конкретных условиях методику или реализовать номинальные характеристики аппаратуры — не простая задача. Это же относится и к воспроизведению в одной лаборатории того, что достигнуто в другой, а даже (хотя и в меньшей мере) — к воспроизведению того, что достигнуто одним аналитиком, его коллегами. Причины этого многообразны и заключаются в неидентичности условий, характеризующих каждую лабораторию, прибор, оператора; в неполноте описания методики (неоправданная краткость, нечеткость формулировок); в неверном воспроизведении описания; в неконтролируемых отличиях

* Если имеется стандартизованная методика, то выбор сделан на стадии стандартизации при условии, что в стандарте обоснованно и четко указано, для анализа каких композиций предназначена методика.

композиции анализируемых веществ от той, на которую рассчитана осваиваемая методика.

С учетом этих обстоятельств ниже обсуждены источники погрешностей в результатах анализа, способы доказательства правильности результатов и приведено типовое содержание описания методики, необходимое для ее успешного применения. Ограниченный объем книги не позволяет изложить расчетный аппарат для оценивания метрологических характеристик (способы вычисления погрешностей, сравнение результатов и т. п.), поэтому мы отсылаем читателя к соответствующей литературе [28, 36, 47, 48, 60, 118 и др.].

Многое из содержания данной главы относится не только к освоению методики (прибора), но и к более ранней стадии — разработке, а также к последующей — применению (эксплуатации).

11.2. ИСТОЧНИКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ
РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Анализ можно рассматривать как преобразование и регистрацию сигнала, несущего информацию о содержании определяемого компонента [119, гл. 2]. (Сигналом в теории информации принято называть физический процесс, несущий информацию.) Искажение этой информации может быть следствием несоответствия сигнала, поступающего на вход аналитического процесса, некоторому среднему значению (например, следствием неоднородности пробы) и результатом существенных отклонений условий преобразования и регистрации от допустимых значений. С учетом этого логично рассматривать источники погрешностей анализа в последовательности: анализируемое вещество — аппаратура — аналитические операции (включая градуирование) — контроль погрешностей.

Хотя уже упоминалось, что освоению должна подвергаться выбранная методика, т. е. та, о которой составлено представление как о пригодной в принципе, отметим, что уже на этой стадии возможны три группы погрешностей.

1. Погрешности методики. К их числу следует отнести те, которые обусловлены недостаточным знанием или неполным учетом при разработке методики всех обстоятельств, которые могут исказить результат анализа, выполняемого по такой методике. Так, уже после длительной эксплуатации методик определения ряда веществ в выделениях организма человека, было обнаружено, что использование некоторых методик приводит к существенному занижению результатов.

2. Неадекватное применение методики. Оно заключается в ее применении для анализа веществ, не являющихся достаточно близкими (в аналитическом смысле) тем, на которые была рассчитана эта методика ранее. Например, количественные определения серы в сложном легированных сталях методом сжигания сначала пытались выполнять в тех же условиях, что и в простых углеродистых. Как было найдено впоследствии, это приводило к занижению ре-

зультатов, для устранения которого понадобилось внести изменения в процедуру анализов.

3. Наличие точных указаний, которые не могут быть точно выполнены, и недостаточно определенное описание. Примером точного указания, которое не может быть точно выполнено, может служить: «При фотометрировании изображения линии спектра на фотопластинке измерение заканчивать в момент получения максимального отсчета на шкале микрофотометра». Полнота выполнения подобных инструкций зависит от мастерства оператора, качества изображения линии на фотопластинке и винта микрофотометра, скорости передвижения изображения относительно щели фотоэлемента и т. п. В подобных случаях всегда возникают различия между идеей, заложенной в инструкцию, и ее реализацией [120]. Кроме того, при изложении методики или инструкции по применению аппаратуры встречаются и недостаточно определенные указания, например «нагревать до появления паров», или «тщательно перемешать», или «следить за чистотой реактивов и воды», или «при медленном нагреве», или «наличие следов окраски (опалесценции) свидетельствует о ...».

Что касается источников погрешностей при освоении правильно выбранной и хорошо изложенной методики, то в их числе следует отметить ряд наиболее важных и чаще встречающихся.

1. Неоднородность анализируемого вещества. Не затрагивая проблему представительности средней пробы (или части вещества, непосредственно воздействующей на датчик — первичный преобразователь анализатора, если определения выполняют без взятия проб), отметим, что возможно искажение сигнала на входе аналитического процесса из-за неравномерности распределения определяемого компонента в объеме аналитической пробы — химической неоднородности. Вследствие этого возникают различия между содержанием этого компонента в отдельных порциях вещества, расходуемых на каждое определение. Погрешность этого происхождения при прочих равных условиях обычно уменьшается при увеличении количества расходуемого вещества за счет увеличения каждой порции (например, 0,50 г вместо 0,25 г) и числа порций (параллельных определений). Уменьшение обычно пропорционально корню квадратному из значения величины, характеризующей количество вещества (например, числа частиц). В некоторых случаях эта погрешность может быть следствием суперпозиции случайно и систематически действующих причин. Такая ситуация может возникнуть, например, в результате частичной потери крупных или мелких фракций при взятии навесок из измельченных аналитических проб минерального сырья, сплавов и аналогичных веществ гетерогенного строения.

Другим источником искажения входного сигнала могут быть неконтролируемые изменения физических или физико-химических свойств в объеме аналитической пробы или ее части. Классический пример такого рода — нарушение сплошности вещества металли-

ческих образцов и изменение их металлографической структуры, изменение крупности частиц дисперсных материалов, могущее искажать результаты эмиссионного спектрального анализа. Наконец, надо отметить неконтролируемые и неучитываемые загрязнения аналитических проб, могущие поступать из внешней среды. Два последних источника (изменение строения и загрязнения) также могут вноситься как случайные, так и систематические погрешности.

2. Несовершенство аппаратуры и условий ее эксплуатации. Каждому элементу аппаратуры и ее экземпляру присущи погрешности, обусловленные неидеальным конструктивным решением и несовершенством изготовления. Подобные погрешности нормируют в виде допустимых предельных значений либо определяют при поверке. Возникновение таких погрешностей может быть обусловлено, например, качеством мерной посуды. Большинство этих погрешностей возникает случайно, они несколько различны по значению (иногда и знаку) для разных экземпляров, но действуют как систематические при эксплуатации конкретного экземпляра. К числу погрешностей аналитической аппаратуры относятся также те, которые обусловлены ограниченной разрешающей способностью и пороговой чувствительностью приборов и других средств измерения, взаимодействием отдельных элементов конструкции (например, из-за электромагнитных полей), конечными значениями переходных сопротивлений, контактными потенциалами и т. п., реже — динамические погрешности. Нередко существенны погрешности, обусловленные внешними факторами — изменением температуры, влажности, давления в помещении, где установлена аппаратура, изменением характеристик источников питания (напряжения, частоты), механическими факторами (вибрация, случайные толчки). Особую группу погрешностей, связанных с аппаратурой, составляют погрешности, обусловленные ее неправильной или небрежной установкой или расположением. Следует также упомянуть погрешности, вызываемые старением аппаратуры. В зависимости от конкретных условий каждую из указанных погрешностей приходится рассматривать как случайную или систематическую.

3. Оперативные погрешности. Эта большая группа погрешностей обусловлена: неточностью взвешивания, измерения объемов; потерями некоторых количеств определяемых и мешающих компонентов в ходе анализа вследствие неполноты протекания химических реакций и физических процессов, их зависимости от внешних условий; загрязнениями из-за недостаточного качества реактивов, воды, атмосферы лаборатории; личными особенностями аналитика (предпочтение тех или иных чисел при считывании со шкал, индивидуальные особенности определения конца упаривания, титрования и других операций); недостаточно объективным установлением градуировочных характеристик (вследствие неполного соответствия веществ, применяемых для градуирования, и проб, а также несовершенства средств и процедуры градуирования) и «дрейфом» таких характеристик во времени, округлением

числовых значений величин. Многие из погрешностей этой группы нередко являются наиболее существенными.

4. Погрешности контроля правильности анализов. Естественным является требование, чтобы контроль (в том числе самоконтроль) был объективным. Данные контроля рассматривают как ориентир правильности. Поэтому недостаточная их правильность опасна тем, что направляет работу по поддержанию правильности рядовых анализов по ложному пути или вынуждает вступать на нелегкий путь доказательства большей правильности результатов рядовых анализов по сравнению с контрольными. Так, сравнение с данными «лучшей лаборатории» или полученными «более точным методом» предполагает пренебрежимую малость погрешностей тех результатов, которым номинально приписывается более высокая степень доверия. Справедливость подобного допущения должна быть в каждом случае подтверждена.

Другим источником уменьшения объективности данных контроля точности результатов рядовых анализов может служить недостаточно высокое качество таких средств, как стандартные образцы и аналогичные им по назначению вещества (недостаточная однородность их материала, недостаточно точное установление аттестуемых значений содержания компонентов, иногда — недостаточная стабильность их состава или свойств во времени). Погрешности, обуславливающие снижение качества таких веществ, следует отличать от тех, которые вызваны несоответствием характеристик этих веществ и анализируемых проб. Чтобы устранить последние, аналитик или его руководитель обязаны применять стандартные образцы и аналогичные им вещества, максимально соответствующие данной группе проб по характеристикам, от изменения которых зависит вывод о правильности результатов текущих анализов.

Наконец, следует указать и на такой источник неопределенности, как применение выборочной проверки. Как правило, практически нецелесообразно, а иногда и невозможно осуществлять проверку результата каждого анализа: контроль обычно является не сплошным, а выборочным (ему подвергается обычно 5—10% анализов). Поэтому всегда возможны погрешности, обусловленные переносом выборочных оценок на все контролируемое множество. Устранение подобных погрешностей достигается применением рациональных планов выборочного контроля. Такие планы должны обеспечить, применительно к каждому аналитику (прибору), достаточную объективность заключений, которые делаются на основании выборочных оценок (более подробно — см. гл. 12).

11.3. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ПРАВИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Как отмечалось, характерно, что данные повторных (параллельных) определений состава одной и той же пробы, полученные в одних и тех же условиях (один аналитик, прибор), обычно

хорошо согласованы между собой. Среднему же результату, несмотря на усреднение, может быть присуща погрешность, общая для данной серии параллельных определений, или даже для нескольких таких серий, и эта погрешность может быть существенно большей, чем следует из различий данных параллельных определений. Подобные погрешности могут быть обнаружены, например, в результате межлабораторного эксперимента (см. гл. 9). Учитывая доминирующее значение таких погрешностей, первостепенное внимание должно быть уделено их выявлению, устранению и доказательству полноты устранения — доказательству правильности результатов анализа.

Выявление погрешности часто может быть достигнуто критическим пересмотром содержания методики и условий ее применения, после чего могут быть приняты меры по устранению погрешностей. Однако такой способ действий, сам по себе необходимый, не всегда обеспечивает уверенность в том, что установлены и устранены источники всех существенных погрешностей: возникает необходимость подтвердить правильность получаемых результатов после внесения очередных усовершенствований. Таким образом, можно говорить о доказательстве правильности как о важной задаче на стадиях разработки, апробации (выбора), освоения и эксплуатации методик (приборов). Естественно, что в способах решения этой задачи на всех этих стадиях есть много общего, имеются и некоторые различия, обусловленные разным назначением этих стадий, разным временем и ресурсами, отводимыми для получения тех или иных выводов.

11.3.1. Методологические основы [121]

При выполнении измерений всех видов, а аналитических с их трудно контролируемыми источниками нестабильности аналитического процесса в особенности, после принятия мер по устранению погрешностей возникает задача удостовериться в том, что они исключены с достаточной полнотой. В принципе, эта задача, как правило, решается сравнением со средством измерения, более точным, чем контролируемое. С этой целью для большинства видов измерений разработаны и реализованы иерархические системы подобных средств (повторные схемы), например от торгового метра до эталона длины в линейных измерениях. В количественном анализе величину, характеризующую содержание, чаще всего выражают в виде отношения масс определяемого компонента и всей пробы. Это отношение выражают обычно в процентах, в некоторых случаях непосредственно: так, при добыче драгоценных металлов их содержание в породе выражают в граммах на тонну. Однако, несмотря на то что задача, в конечном счете, сводится к измерению указанного отношения, она не может быть решена привлечением только средств измерений массы. Причины связаны с сущностью химического анализа. Они, коротко говоря, обусловлены необходи-

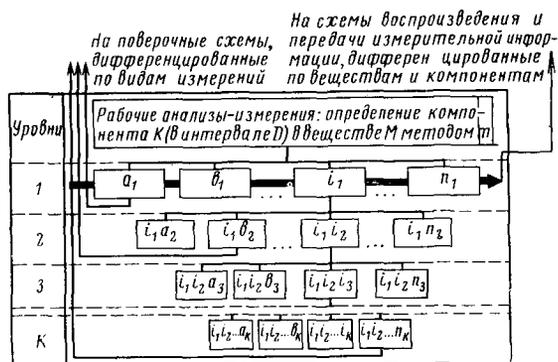
мостью выделять особыми средствами и приемами (обычно различными для разных объектов и определяемых компонентов) полезный сигнал в условиях, не обеспечивающих достаточно полного уменьшения погрешностей.

Отмеченные обстоятельства не дают возможности непосредственно включить измерения химического состава в систему воспроизведения и передачи размера единиц массы и делают необходимой разработку своеобразной и сложной системы воспроизведения и передачи размера единиц величин, характеризующих содержание элементов (соединений). Подобная система должна строиться с учетом как общих принципов, так и особенностей, обусловленных многообразием анализируемых веществ, определяемых компонентов и их сочетаний (причем — в разных интервалах концентраций), а также особенностей аналитических методов и условий их применения.

Рассмотрим общие черты воспроизведения и передачи измерительной информации применительно к количественному анализу. (Измерительная информация — информация о значениях измеряемых физических величин [122].)

Количественный анализ состоит, как известно, из нескольких стадий. Так, в процессе анализа твердых веществ гравиметрическим методом берут навеску, растворяют ее, разделяют элементы с целью выделить определяемый, измеряют массу выделенного соединения определяемого элемента, выполняют расчеты. На рис. 64 применительно к рядовым анализам подобные стадии (этапы) обозначены a_1, b_1, i_1, n_1 . В свою очередь, каждая стадия может состоять из более простых процессов $i_1 a_2, i_1 b_2, i_1 i_2, i_1 n_2$ (первый индекс в каждой паре относится к уровню, характеризующему более сложные процессы, второй — к уровню, характеризующему составляющие для данной стадии, менее сложные процессы). Возможна и дальнейшая детализация, например, с учетом еще более простых процессов, например $i_1 i_2 a_3, i_1 i_2 b_3, i_1 i_2 i_3, i_1 i_2 n_3$ (принцип индексации

РИС. 64. Структурная схема количественного анализа и его обеспечения средствами поэлементной и комплектной поверки.



аналогичен), вплоть до k -го уровня. Естественно, что в конкретных условиях та или иная часть компонентов схемы может отсутствовать.

Метрологическое обеспечение части подобных процессов осуществляется традиционным способом. Так, правильность показаний весов обеспечивают их юстировкой и периодической поверкой с помощью средств, являющихся звеном поверочной схемы для измерений массы. В соответствии с этим структура рассматриваемой подсистемы предусматривает использование средств, включенных в поверочные схемы, дифференцированные по видам измерений (на рис. 64 показаны для первого уровня). Заметим, что такие поэлементные поверочные схемы, применительно к задачам количественного анализа, могут включать в качестве образцовых средств не только методы и измерительную аппаратуру, но и вещества, например, для измерения рН. Подобные вещества уместно называть веществами для поэлементной поверки (или поэлементного градуирования, если вещества применяют для этой цели). Выделение такой группы веществ отражает тот факт, что поверку или градуирование выполняют применительно к одному из этапов, а не к анализу в целом. (Здесь и далее, в соответствующих местах, подразумеваются структурные элементы схемы, а не химические элементы. Различие ясно из контекста.)

Отмеченные способы поэлементной поверки чаще всего применяют для таких средств измерений, из числа используемых в анализе, как меры массы, вместимости, электрические и оптические измерительные приборы (контроль аппаратных погрешностей). Примером специфического способа поэлементной поверки является поверка применительно к контролю правильности конечной стадии анализа титриметрическими методами (титрования): здесь разрабатывается своеобразная поверочная схема, в качестве верхнего звена которой предложена физическая константа — постоянная Фарадея [123, 124]. Что касается контроля искажений аналитического сигнала на этапах, связанных с возникновением оперативных погрешностей, обычно доминирующих, то здесь поэлементная поверка путем непосредственного использования средств, входящих в поверочные схемы для измерений массы, вместимости, электрических и оптических величин, чаще всего невозможна по существу задачи. Таким образом, применительно к анализам — измерениям содержаний компонентов — поэлементная поверка обычно является не полной, а частичной (охватывает не все этапы).

Опыт постоянно показывает, что для обеспечения правильности результатов количественного анализа частичной поэлементной поверки недостаточно. Последнее обусловлено сложностью процессов преобразования полезного сигнала (вследствие чего действует относительно большое число источников погрешностей), большой, часто доминирующей ролью оперативных погрешностей в этих процессах, а при автоматизированных аналитических измере-

ниях — недостаточной метрологической надежностью аппаратуры. Выход, найденный практикой, заключается в том, что наряду с обязательной поэлементной поверкой осуществляется контроль правильности конечного результата анализа на основе своего рода кибернетического подхода, когда более или менее полно абстрагируются от внутренних процессов в системе и изучают связь между ее входным и выходным параметрами. В терминах метрологии этот способ ближе к тому, который называют комплектной поверкой [122], хотя, пожалуй, его возможности шире, чем в традиционных случаях такой поверки. Он позволяет осуществлять контроль правильности результатов анализа относительно быстро, непосредственно на месте его выполнения и с такой периодичностью, какая необходима по условиям задачи. Примером реализации такого подхода является воспроизведение данных, приведенных в свидетельстве к стандартному образцу: если в итоге установлено неслучайное (устойчивое) воспроизведение данных, характеризующих содержание определяемого компонента в образце, то имеются основания полагать, что и результаты анализа проб являются достаточно правильными (если аналитические характеристики проб и образца близки).

Важно подчеркнуть, что любой из вариантов поэлементной и комплектной поверки невозможен без прямого или опосредствованного сравнения с носителем более точной информации о содержании определяемого компонента [121].

11.3.2. Способы доказательства

Повторение анализов. Одной из рекомендаций, как поступать в сомнительных случаях, является указание повторить определение или серию определений. В стандартах на методы анализа эта рекомендация довольно широко распространена и нередко остается единственно узаконенной. Распространенность ее, по-видимому, отражает взгляд на анализ как на недостаточно устойчивый процесс — взгляд, сложившийся под воздействием длительного опыта. Рекомендация основана на предположении, что получение сомнительных (например, взаимно отличающихся) результатов является следствием относительно крупной статистической флуктуации, вероятность повторения которой мала (см. также разд. 7.5). Что касается более значительных погрешностей, например выявляемых при межлабораторном сопоставлении, то здесь возникает задача использования более эффективных средств. Можно назвать ряд подобных способов и приемов, нашедших более или менее широкое распространение. Ниже кратко охарактеризованы их сущность, возможности и ограничения.

Привлечение нескольких лабораторий. Логической посылкой применения этого приема, как и рекомендации повторить определения, выполняемые в одной лаборатории, является предположение о малой вероятности возникновения относительно крупных по-

грешностей, одинаковых по знаку и близких по значению, при выполнении анализов по одной и той же методике в разных условиях (этой вероятностью не всегда можно пренебрегать). Методически более правильно следующее суждение: если результаты анализов, полученные в разных лабораториях, существенно различаются, то часть из них или все неправильны; если подобные результаты достаточно близки, то это свидетельствует, прежде всего, об их взаимной согласованности, а правильность (отсутствие погрешности, общей для всех результатов) должна быть доказана.

Использование разных методов. Этот прием основан на предположении о малой вероятности появления одинаковых по знаку и близких по значению погрешностей при использовании таких методов. Подобное предположение в принципе правильно и обычно оправдывается. Вместе с тем, здесь имеются два обстоятельства, которые должны быть приняты во внимание. Во-первых, степень независимости результатов, получаемых в подобных условиях, должна быть специально обсуждена. Так, анализ номинально разными методами может иметь стадию, которая является одинаковой для всех привлекаемых методов. В подобных случаях не всегда можно рассматривать такие методы, как разные в смысле малой вероятности появления общих погрешностей. Например, титриметрический и спектрофотометрический методы могут включать стадию разложения пробы, выполняемого одинаково, т. е. методы хотя и называют по-разному, но они различаются, по сути, лишь окончанием процедуры анализа. Во-вторых, при получении различающихся результатов иногда трудно установить, какой из них более правилен: необходим соответствующий следующий этап.

Сравнение с данными, полученными в авторитетной лаборатории. Большее доверие к подобным данным основано на том, что в такой лаборатории применяют более прецизионные методики или на выполнение анализов по обычным методикам предоставляется больше времени, что определения выполняет более квалифицированный персонал с использованием, например, реактивов и аппаратуры лучшего качества, чем в рядовых лабораториях. Подобные предположения в каждом случае оправдываются с той или иной полнотой, однако универсальным по эффективности этот способ считать нельзя (это объясняется тем, что недостаточно правильные результаты возможны и при использовании «более точных», «надежных» и т. п. методик). В свете приведенных в гл. 9 данных, в том числе характеризующих межлабораторные погрешности при выпуске стандартных образцов, когда, естественно, привлекаются апробированные, наиболее прецизионные методики и лучшие силы аналитиков, нет оснований считать, что результаты, получаемые с помощью и таких методов, всегда настолько правильны, как это необходимо. Даже если «надежная» методика, в свою очередь, контролировалась, например, с помощью стандартных образцов, то пользоваться данными определений, получен-

ных с ее помощью, следует с осторожностью из-за возможности накопления погрешностей — обстоятельство, часто упускаемое из вида.

При использовании «надежных», «заслуживающих доверия» и других квалифицируемых подобным образом аналитических методик следует также принять во внимание, что они, как правило, не являются образцовыми в метрологическом понимании: в лучшем случае их можно квалифицировать как методики, предназначенные для более точных испытаний, чем рядовые анализы. Однако при этом обычно не регламентируют наиболее существенные межлабораторные погрешности, не обсуждают и не выдерживают оптимальное соотношение между погрешностями рядовых и прецизионных анализов, отсутствуют нормативные документы, узаконивающие использование определенной методики в качестве средства контроля правильности.

Использование образцовых методов. Образцовое средство измерения определяют как средство, служащее для поверки по нему других средств измерений и утвержденное в таком качестве (в качестве образцового). По аналогии, это определение можно распространить и на образцовые методы (методики).

Идея использования таких методик неоднократно обсуждалась: заманчиво иметь методики, применение которых в предусмотренных условиях обеспечивает получение результатов, настолько прецизионных, что они могут служить официальным критерием правильности. Особенно активны в пропаганде необходимости подобных методик метрологи, накопившие известный опыт их создания и применения для целей физико-химических измерений, точнее, таких разновидностей их, как измерения рН, влажности, газоаналитические измерения. Однако подобные разновидности измерений состава являются существенно менее сложными, чем анализы большинства веществ — конденсированных систем (промышленных растворов, минерального сырья, большинства продуктов химической промышленности, всех продуктов металлургической промышленности, производства силикатных материалов и др.). Сложность композиции подобных веществ весьма затрудняет разработку образцовых, в метрологическом понимании, методик.

Еще одно крайне осложняющее обстоятельство состоит в том, что сущность подавляющего большинства аналитических методик такова, что требуется их относительно глубокая дифференциация в зависимости от композиции анализируемых веществ. Большое разнообразие сочетаний компонентов, образующих основу различных веществ и содержащихся в виде примесей, а также интервал содержания этих компонентов вынуждают применять на уровне рабочих анализов многие тысячи методик количественного определения разных компонентов в разнообразных неорганических и органических веществах. Эта оценка, с точностью до порядка значения, сохраняется, если даже ограничиться унифицированными или стандартизованными методиками. Несколько меньшими, но

достаточно значительными значениями характеризуется число методик, необходимых для выполнения контрольных анализов и других прецизионных определений.

Наконец, надо принять во внимание, что даже при достаточном числе образцовых методик соблюдение условий, необходимых для обеспечения их качества, как образцовых, в сотнях лабораторий, осуществляющих контроль правильности рядовых анализов, — весьма сложная задача.

Все отмеченные обстоятельства приводят к тому, что в деятельности аналитической службы образцовые методики находят ограниченное применение, — для метрологического обеспечения анализов лишь относительно простых композиций.

Использование образцовых приборов. Образцовые аналитические приборы имеют определенные и важные области применения, главным образом — для поверки анализаторов состава газовых и жидких сред. Однако как в общем, так и в указанных областях их использование не свободно от ограничений научно-технического или экономического характера. Это объясняется рядом обстоятельств.

Прежде всего, в области контроля правильности большинства видов промышленных анализов обычно нельзя осуществлять поверку с помощью приборов (при анализах всех твердых веществ и многих жидких веществ). В тех областях, где применение образцовых приборов возможно, их номенклатура должна быть весьма обширной: практически для каждого вида рабочих («рядовых») приборов необходимо иметь соответствующий образцовый прибор. Это очень сложно с научной и технической точки зрения, кроме того, требуются значительные капиталовложения и привлечение лучших конструкторских сил. Далее, из-за того, что часто требуется повысить точность рабочих приборов, почти каждый вновь создаваемый, как образцовый, прибор сразу же оказывается выгодно пустить в эксплуатацию в качестве улучшенного рабочего: проблема вновь оказывается нерешенной. Наконец, поверка рабочих приборов с помощью образцовых обычно требует их демонтажа с пультов и транспортировки к месту поверки. Это сопряжено с очевидными неудобствами: приходится иметь резервные приборы для замены снятых, необходимы средства и персонал для замены и доставки на поверку, нередко потеря точности при обратной транспортировке и т. п.

В силу всех отмеченных затруднений принципиального характера парк образцовых приборов, как отмечалось выше, остается ограниченным, даже в областях, в которых их применение признано в принципе возможным, охватывая по разным оценкам, от 5 до 10% их требуемой номенклатуры.

Определение суммы содержаний. Способ основан на логическойсылке: если выполнен полный анализ вещества, то сумма результатов определения содержаний всех компонентов должна быть достаточно близкой к 100%. Возможности этого способа ограниче-

ны. Это обусловлено тем, что полный анализ чаще всего не проводят, а также тем, что нередко учитывать содержание тех или иных компонентов (например, связанного кислорода в минералах, рудах, шлаках и подобных веществах) трудно или нецелесообразно. Метрологически этот способ не всегда эффективен, так как при наличии погрешностей определения всех или части компонентов получение значения, близкого к 100%, может явиться следствием их взаимной компенсации при суммировании отдельных результатов.

Практически этот способ может хорошо служить в «обратном» варианте: получение суммы, существенно меньшей или большей 100%, служит указанием на неправильность всех или части данных. В прямом варианте (получение суммы, близкой к 100%, как доказательство правильности) он достаточно эффективен при анализе относительно простых систем, например двухкомпонентных.

Использование материального баланса технологического процесса. При переработке сырья образуются соответствующие продукты и происходят потери компонентов с отходами. Пусть в сырье содержится некоторый компонент в концентрации C . Тогда в каждой партии сырья его количество составляет MC , где M — масса партии. Пусть далее, при переработке этого количества сырья образуется продукт массой M_i , содержащий данный компонент в концентрации C_i , и отходы массой M_j , содержащие данный компонент в концентрации C_j . Таким образом, количество компонента в продукте составляет $M_i C_i$, а в отходах — $M_j C_j$.

Условие баланса:

$$M_i C_i + M_j C_j = MC \quad (11.1)$$

или

$$\frac{M_i}{M} C_i + \frac{M_j}{M} C_j = C$$

Обозначив $M_i/M = a_i$ и $M_j/M = a_j$, имеем

$$a_i C_i + a_j C_j = C \quad (11.2)$$

где a_i и a_j — выход продукта и отхода соответственно.

В общем случае, если образуется несколько продуктов, содержащих компонент C , и несколько разновидностей отходов, содержащих этот же компонент, то

$$\sum_{i=1}^n a_i C_i + \sum_{j=1}^m a_j C_j = C \quad (11.3)$$

где n и m — число продуктов и отходов соответственно.

По результатам анализа вместо C_i , C_j и C получают оценки \hat{c}_i , \hat{c}_j и \hat{c} , тогда, в общем случае

$$\sum_{i=1}^n a_i \hat{c}_i + \sum_{j=1}^m a_j \hat{c}_j = \hat{c} \quad (11.4)$$

Невыполнение равенства (11.4) является сигналом о необходимости проверить правильность всех или части результатов. Близость значений величин, определяющих левую и правую часть выражения (11.4), не должна некритически интерпретироваться как доказательство правильности: возможна компенсация погрешностей определения C_i и C_j , а также общая погрешность определения C_i , C_j и C , например завышение всех результатов на 20% (отн.). Следует также принять во внимание, что коэффициенты a_i и a_j — экспериментально находимые величины, и их значениям также свойственны погрешности, нередко значительные.

Использование балансовой пробы. К способу использования технологического материального баланса близок способ, основанный на применении так называемых балансовых проб [125]. В этом случае анализируемую пробу разделяют на несколько частей и каждую часть анализируют отдельно. Сумма найденных абсолютных количеств определяемого компонента должна с достаточным приближением совпасть с количеством, содержащимся в такой же, но не разделенной пробе. Естественно, что разделение пробы на части должно быть выполнено достаточно точно.

Замечания о возможности компенсации отдельных погрешностей и общей погрешности, указанные применительно к способу материального баланса технологического процесса, справедливы и в данном случае.

Введение добавок. Этот способ применяют не только для доказательства (контроля) правильности результатов, но и для градуирования. Здесь рассмотрена первая из указанных областей его применения.

Одной из схем классификации систематических погрешностей результатов анализа является подразделение их на постоянные (когда результаты определения содержаний в некотором интервале изменены на одно и то же значение по сравнению с действительным) и изменяющиеся пропорционально определяемому содержанию (в наиболее простом случае — линейно).

Рассмотрим сначала первый из указанных случаев. Пусть в анализируемой пробе содержится C процентов определяемого компонента. Введем добавку, в которой содержится C_0 (процентов) этого же компонента. Выполним анализ пробы и пробы с добавкой; будут получены оценки содержаний: оценка \hat{c} содержания C и \hat{c}' содержания $C + C_0$. При отсутствии постоянной систематической погрешности в результатах анализов значения $\hat{c}' - \hat{c}$ и C_0 должны совпадать в пределах случайной погрешности определения разности $\hat{c}' - \hat{c}$ (погрешность определения добавляемого содержания обычно пренебрежимо мала). Если это условие не выполняется, т. е. если

$$(\hat{c}' - \hat{c}) > ts \quad (11.5)$$

где t — квантиль распределения Стьюдента; s — оценка среднего квадратического отклонения, характеризующего распределение случайных погрешностей определе-

ния разности $\hat{c}' - \hat{c}$ ($s^2 = s_c^2 + s_{\hat{c}}^2$, где слагаемые относятся к результатам определения \hat{c}' и \hat{c} соответственно).

то можно утверждать, что правильность результатов анализа недостаточна. Обратное заключение справедливо (с определенной вероятностью, характеризуемой значением t), если значение s нормировано так, что обеспечивается выявление недопустимого значения систематической погрешности.

Достоверность заключения повышается при увеличении не только числа определений значения $C + C_0$ и C , но и числа анализируемых проб. В последнем случае в расчете следует ввести значения, усредненные по некоторому числу проб.

При наличии погрешности, пропорциональной измеряемому значению [126], результат определения содержания C есть $\hat{c} = kC$, а результат определения этого же содержания с добавкой есть $\hat{c}' = k(C + C_0)$, где k — коэффициент, характеризующий, во сколько раз изменяется оценка результата по сравнению с действительным содержанием. Подставив в последнее выражение значение $C = \hat{c}/k$, имеем

$$k = (\hat{c}' - \hat{c})/C_0 \quad (11.6)$$

Погрешность значения k определяется, как и в предыдущем случае, погрешностью разности $\hat{c}' - \hat{c}$. Во избежание снижения точности заключений добавляемое количество должно быть примерно таким же, как и содержащееся в пробе без добавки.

Необходимое условие эффективности этого способа — введение добавок на такой стадии анализа, чтобы обеспечивалась возможность проконтролировать погрешности, возникающие на этой и последующих стадиях (например, на стадии вскрытия пробы). Другое обычно необходимое условие — наличие определяемого компонента в добавке в таком же соединении, как и в анализируемой пробе (это обстоятельство часто упускают из вида). Возможность отступления от указанных условий должна быть в каждом случае обсуждена.

Одним из ограничений способа добавок, как средства доказательства правильности, является то, что при его использовании невозможно учесть загрязнения, поступающие на стадии отбора, подготовки (например, измельчения) и хранения проб.

Варирование навесок. Способ основан на анализе разных навесок одной и той же пробы. Пусть имеем ряд навесок $M_1, M_2, \dots, M_i, \dots, M_n$, где M_i — масса i -й навески. Содержания определяемого компонента в них (например, в граммах) по результатам анализа — $m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_n$. При отсутствии погрешности, пропорциональной количеству определяемого компонента, $m_1/M_1 = m_2/M_2 = \dots = m_i/M_i = \dots = m_n/M_n$. При наличии пропорциональной погрешности $m_1/M_1 < m_2/M_2 < \dots < m_i/M_i < \dots < m_n/M_n$ или $m_1/M_1 > m_2/M_2 > \dots > m_i/M_i > \dots > m_n/M_n$ в зависимости от того, занижен или завышен

результат. Судить об этом удобно, используя графическое построение.

Способ целесообразно дополнить, в частности, сравнением суммы количеств определяемого компонента по результатам анализа всех частных навесок с количеством, найденным при анализе одной навески, масса которой равна сумме всех частных навесок (способ балансировки проб, см. выше). Подчеркнем, что этот способ пригоден только при достаточной однородности исходной пробы.

Учет данных холостого опыта. Эти данные должны учитываться в условиях, когда возможно снижение правильности вследствие загрязнений. Подобные данные могут служить для суждения о правильности и для корректировки результатов.

Сущность холостого опыта, как известно, — выполнение всех аналитических операций в условиях, предусмотренных описанием методики, но без пробы анализируемого вещества, т. е. определение количества искомого компонента, выносимого всеми прочими источниками, кроме пробы. Пренебрежимая малость содержания, найденного таким способом, или достаточно точный его учет (введение достаточно точной поправки путем вычитания этих данных из значений, характеризующих содержание в пробе) могут служить одним из доказательств правильности результатов.

Отмеченные посылки, к сожалению, не всегда реализуются с достаточной полнотой. Источниками недостаточно объективных заключений по данным холостого опыта могут быть: различие в количествах загрязнений, вносимых в отсутствие анализируемой пробы и с ней; влияние компонентов пробы на результат холостого опыта; практическая невозможность постановки достаточно строгого холостого опыта при наличии таких операций, как, например, упаривание поступивших на анализ разбавленных растворов, сухое озоление органических веществ; невозможность учесть загрязнения, вносимые на стадиях отбора, предварительной подготовки (например, измельчения) и хранения проб.

Использование данных о стабильности общего среднего. В некоторых случаях априори известно среднее значение содержания в множестве проб данного вещества (например, по данным предварительно выполненных прецизионных анализов). При выполнении достаточно массовых текущих анализов общее среднее из всех их результатов должно в определенных пределах совпадать с известным. Несовпадение может служить указанием на недостаточную правильность (наличие общей погрешности во всех контролируемых результатах). Так, применительно к клиническим анализам установлено, что значения многих биохимических показателей крови и выделений организма в норме (т. е. для здоровых пациентов), а нередко — и в патологии, полученные при массовых анализах, при достаточно большом усреднении (за сутки, неделю, месяц) остаются достаточно стабильными. Изменение усредненных значений чаще всего — следствие погрешностей, общих для всей

серии результатов, реже — реальных изменений определенных величин. Установление действительной причины, из указанных двух, является дальнейшим этапом доказательства правильности [127]. В качестве примера можно указать, что, используя данные о стабильности общего среднего, удалось установить погрешность в определении калия в плазме крови и ее причину: низкое качество мембран, используемых в автоматическом диализаторе [128]. Эффективность этого способа возрастает при сочетании его с применением веществ известного состава (типа стандартных образцов) и контрольных карт. Не исключено, что он может оказаться полезным и применительно к аналитическому контролю некоторых технологических процессов, для которых характерны стабильные усредненные значения тех или иных содержаний, а также контроль состояния регионов окружающей среды.

Применение искусственных смесей и растворов. Сущность способа заключается в использовании веществ с достаточно точно известным содержанием того компонента (компонентов), который определяют в анализируемых пробах, причем это достаточно точно известное содержание находят не по данным анализа, а устанавливают по процедуре приготовления. Для суждения о правильности контролируемых результатов привлекают данные анализа таких смесей или растворов, выполненного по методике и в условиях, принятых для определений состава рядовых проб. В зависимости от особенностей ситуации состав смесей или растворов может быть либо известен аналитику (самоконтроль), либо нет.

Примерами подобных искусственных смесей могут служить смеси газов,готавливаемые в статическом или динамическом режимах, служащие для контроля и доказательства правильности результатов, получаемых с помощью газоаналитической аппаратуры. Подобные функции могут выполнять и смеси твердых веществ, например чистых оксидов элементов или металлов высокой и особой чистоты. Примерами растворов могут служить растворы, получаемые из жидких веществ надлежащей чистоты для доказательства правильности результатов многих видов неорганического и, особенно широко, органического анализа. Подобные растворы могут быть и твердыми, если осуществляют сплавление известных количеств компонентов без потерь. Достаточно высокая точность значений, которые приписывают содержаниям компонентов в таких смесях или растворах, обусловлена тем, что для их составления используют лишь хорошо отработанные (в метрологическом понимании) методы измерения массы, вместимости, давления, а определение состава аналитическими методами (что сопряжено с большей вероятностью появления существенных погрешностей) исключается.

Преимущества этого способа заключаются в следующем.

1. Возможность доказать (контролировать) правильность результатов анализа с учетом большинства погрешностей из числа наиболее существенных, т. е. осуществлять комплектную поверку.

2. Исключение трудоемкого аналитического эксперимента по прецизионному установлению состава подобных веществ, не всегда обеспечивающего получение достаточно точных результатов.

3. Возможность составлять из относительно не очень большого набора исходных веществ разнообразные композиции (что важно в анализе органических веществ, газовых смесей и др.).

4. Возможность оперативно применять эти композиции непосредственно на месте выполнения анализа, в том числе — автоматизированного, что весьма существенно (так, при доказательстве правильности показаний аналитических приборов исключается необходимость демонтировать поверяемый прибор, транспортировать его к месту поверки, иметь резервные приборы для замены снятых, считаться с возможностью потери точности при обратном транспортировании, содержать персонал для выполнения указанных работ; аналитические установки — сложные измерительные комплексы — вообще не могут быть демонтированы для поверки).

Наиболее существенное ограничение применимости искусственных смесей или растворов обусловлено тем, что при их составлении зачастую трудно полностью имитировать композицию анализируемых проб (особенно при анализе проб сложной композиции, например минерального сырья). Обычно допускают некоторое приближение. Поэтому следует принимать во внимание опасность взаимного несоответствия анализируемых проб и веществ, полученных подобным способом, по составу и свойствам, влияющим на результат анализа. Опыт показывает, вместе с тем, что данный способ находит широкое и возрастающее применение в тех областях, где это оправдано. Если качество указанных веществ, как средств контроля и доказательства правильности результатов анализа (а также средств градуирования), удостоверено официально, то их применяют как одну из разновидностей стандартных образцов.

Использование проанализированных веществ. Если содержания компонентов в веществах, предназначенных для доказательства и контроля правильности (а также градуирования), находят по данным анализа, то это позволяет использовать в качестве подобных веществ такие, которые полностью идентичны анализируемым пробам. Этим снимается ограничение, отмеченное выше применительно к искусственным смесям или растворам, при сохранении всех преимуществ, за исключением трудности обеспечить достаточную точность результатов анализа таких веществ (например, при определении малых содержаний). Чтобы обеспечить достаточную точность результатов анализа таких веществ, приходится использовать многие способы из числа перечисленных выше. В наибольшей степени желательная точность достигается, если их готовят, исследуют и аттестуют как стандартные образцы. Технико-экономические соображения часто вынуждают применять образцы разных рангов: международные, государственные, отраслевые, образцы предприятий (объединений).

Применение веществ-эквивалентов. Свообразным средством доказательства правильности результатов серийно выполняемых анализов иногда могут служить вещества-эквиваленты. Идею их применения лучше изложить на примере.

Пусть необходимо доказать правильность показаний анализатора, служащего для измерения концентрации бора в водном растворе борной кислоты. В основу функциональной схемы такого прибора может быть заложено измерение потока нейтронов, рассеянных или поглощенных раствором [129]; такой поток зависит от содержания бора в растворе. Проверку можно осуществлять, применяя растворы с достаточно точно известным содержанием борной кислоты, что не совсем удобно. Чтобы устранить неудобства, можно применить твердое вещество, рассеивающее или поглощающее нейтроны, например блок из полиметилметакрилата. Для этого предварительно строят градуировочную характеристику с использованием водных растворов и по ней надежно определяют, какой концентрации бора в растворе соответствует сигнал, получаемый от блока-твердого вещества, т. е. определяют эквивалентную концентрацию. Далее это вещество можно применять как эквивалент аналитического сигнала, даваемого раствором соответствующей концентрации.

Использование веществ-носителей значений эквивалентных концентраций особенно целесообразно, когда трудно или невозможно обеспечить стабильность (постоянство во времени) значений содержаний компонентов в веществах, например содержаний воды в некоторых материалах или водорода во многих металлах [119, 130]. Доказательство и контроль правильности с помощью вещества-эквивалента требует не только точного установления значения эквивалентной концентрации, но и постоянства его при переходе от условий, в которых ее устанавливали, к условиям эксплуатации конкретного аналитического прибора или установки. Кроме доказательства и контроля правильности, вещества-эквиваленты могут служить и для градуирования.

Вещества-искусственные смеси или растворы, проанализированные вещества и вещества-эквиваленты чаще всего применяют как средства комплектной поверки, т. е. позволяющие оперативно отличать правильный результат от неправильного. Преимущества, достигаемые применением указанных веществ, обусловили их широкое и возрастающее использование в особенности в ранге стандартных образцов.

Обзор способов доказательства правильности результатов анализа дает основание заключить, что универсальным является лишь основополагающий принцип — сравнение с веществом-носителем содержания компонента, установленного более точно, чем требуется от результата контролируемого анализа. Что же касается конкретных способов, то каждый из них имеет свои предпочтительные области применения и специфические ограничения. Поэтому удовлетворительные решения чаще всего могут быть полу-

чены путем объективного сравнения альтернативных вариантов, нередко комбинирования тех или иных способов, а также сочетания всего этого с квалифицированным рассмотрением возможных причин искажения правильности. В связи с этим роль специалиста (аналитика, метролога, приборостроителя) остается одной из главнейших.

Когда используют методы, основанные на градуировании, или рассматривают возможность применить меньшее число типов стандартных образцов для контроля правильности результатов серийных анализов, обеспечение и доказательство правильности результатов анализов осложнено специфическими трудностями. Мы проиллюстрируем это применительно к градуированию; основные выводы относятся и к задаче об использовании стандартных образцов и аналогичных по назначению средств для контроля правильности результатов анализа.

Каждая градуировочная характеристика (график или уравнение) рассчитана лишь на определенную (более или менее широкую) композицию содержаний компонентов, а часто — и на определенное физико-химическое состояние проб (например, при эмиссионном спектральном анализе сплавов — на их структуру). В связи с этим необходимо обеспечить достаточно полное с метрологических позиций исключение погрешностей, вызываемых особенностями проб, и обоснованно доказать отсутствие погрешностей такого происхождения, превышающих допустимое значение. Рассмотрение этой проблемы на примере количественного спектрального анализа [2] позволило отметить две противоположные тенденции: к объединению нескольких групп веществ для анализа по общей градуировочной характеристике, с целью сократить число этих характеристик, и к детализации подобных зависимостей с целью уменьшить погрешности, вызываемые неполным соответствием проб и веществ, применяемых для градуирования. Общим недостатком при исследованиях, применении и совершенствовании таких характеристик (изучение помех от сопутствующих компонентов, разработка способов устранения или учета помех, создание оптимальных систем стандартных образцов и т. п.) все еще остается пренебрежение метрологически обоснованными критериями допустимых погрешностей, возникающих при объединении нескольких характеристик в одну общую. Неполноценность подобного подхода, отмеченная около трех десятилетий тому назад [27], существенно ограничивает полезность рекомендаций, формулируемых на его основе (подробнее о нормировании рассматриваемых погрешностей см. [2, гл. 6]).

Для разработки (установления) набора градуировочных характеристик с сохранением достаточно малой вероятности получения неправильных результатов важно определить понятие оптимальная система градуировочных характеристик. Представляется достаточно обоснованным и полным следующее определение [2, 3]: оптимальной для анализа некоторого определенного множества

композиций веществ является та система (набор) градуировочных характеристик, которая позволяет выполнять анализ всех веществ, входящих в указанное множество, с помощью такого числа характеристик, которое необходимо и достаточно (не избыточно) для получения результатов анализа с обоснованно заданными достоверностью и оперативностью. С учетом этого определения, оптимальную систему стандартных образцов (или аналогичных им по назначению средств) можно определить как систему, которая необходима и достаточна (не избыточна) — по критериям достоверности результатов и оперативности — для градуирования (с использованием оптимального набора характеристик — см. выше) и контроля правильности [2, 3].

Для более полного устранения погрешностей, вызванных неконтролируемыми изменениями характеристик проб, часто используют «внутренние» образцы (и аналогичные им средства), более близкие анализируемым пробам, чем, например, централизованно поставляемые стандартные образцы. Такие образцы часто применяют и для более ограниченной цели — слежения за постоянством условий анализа. Однако и в подобных случаях непостоянство характеристик серийных проб может оказаться существенным и должно контролироваться, например путем периодического контроля части проб с использованием других методов, не только достаточно прецизионных вообще, но и достаточно нечувствительных к вариациям (в определенных пределах) характеристик проб.

В общем плане, когда речь идет не только о доказательстве или контроле правильности, но и ее обеспечении, попытки преувеличить значение средств и методов доказательства и контроля правильности, в ущерб значению качества методик, аппаратуры, не могут привести к ожидаемым результатам, как и противоположный подход.

После того как методика освоена и показано, что в конкретных условиях ее применения можно устойчиво получать правильные результаты, укладываясь при этом в нормативы времени, отводимого для выполнения анализа, имеются основания полагать, что достигнута готовность к выполнению серийных (текущих) анализов.

11.4. АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК

Особенности аттестации. Положительный эффект стандартизации, как формы отбора лучших вариантов методик и их нормативного закрепления, к сожалению, ограничивается рядом обстоятельств. Стандартизация методик не только на международном и государственном уровнях, но и на уровне отраслей, объединений, предприятий, как правило, отстает от потребностей. Кроме того, разнообразие анализируемых веществ, аппаратуры и условий выполнения анализов, а также предъявляемых требований настолько велико, что предусмотреть все это в стандарте относительно высо-

кой категории (например, в государственном) обычно не удастся. Надо также принять во внимание интенсивное обновление технологических и экологических процессов, подлежащих контролю, аналитической аппаратуры и методик. Как следствие, стандарты относительно высоких категорий относятся главным образом лишь к методикам анализа сырья и готовой продукции, да и то не всех, не успевая при этом оперативно отражать все важные изменения ситуации. Наконец, многие методики стандартизовать нецелесообразно, хотя они и предназначены для контроля веществ ответственного назначения (например, в связи с малочисленностью изготовителей и потребителей).

Некоторые из отмеченных обстоятельств характерны для измерений не только содержаний, но и других величин. Вследствие этого получает признание идея о метрологической аттестации методик выполнения измерений. Суть такой аттестации состоит в том, что осуществляется процедура, имеющая целью подтвердить и официально удостоверить пригодность некоторой методики для решения конкретной метрологической задачи. Указанный подход распространяют и на деятельность подразделений аналитической службы.

В связи с этим нельзя уйти от вопросов: в чем сходство и отличия аттестации аналитических методик и их стандартизации; отличаются ли методологические принципы стандартизации и аттестации аналитических методик; когда следует методику аттестовать, а не стандартизовать. Неясность в этом таит опасность неоправданного разнообразия методических подходов, требований, разбухания документации, отвлечения персонала на работы, не вызываемые реальными интересами дела.

Итак, чем отличается аттестация от стандартизации? По цели отличий — нет: в обоих случаях необходимо обеспечить некоторый уровень точности (иногда — и быстродействия или производительности). По методу выполнения, для стандартизации характерна, в общем, более глубокая проработка задачи: сравнение разных вариантов метода, предварительная проверка варианта, признанного лучшим, на ряде предприятий, обязательный учет позиций потребителя материалов и т. п. По методологическим принципам, существенных отличий быть не может по существу задачи: в обоих случаях надо указать назначение методики, изложить описание процедуры анализа, обработки его данных, указать средства и порядок контроля точности результатов, разработать и привести соответствующие нормативы; перед всем этим установить, какая точность нужна, и согласовать соответствующие требования с возможностями аналитиков, а после всего проверить, можно ли реализовать практически все то, что содержится в стандарте или аттестате.

Существенными являются отличия по критериям выбора (аттестация или стандартизация): критерии для стандартизации общеизвестны; что касается аттестации, то аттестовать следует те

применяемые методики (или их варианты), которые еще не стандартизованы или которые стандартизовать нецелесообразно.

Заметим, что в СССР система стандартов предусматривает и категорию стандартов предприятий, для которых установлена определенная сфера применения. Оформлять аналитические методики в виде стандартов предприятия целесообразно, когда данные анализа не выходят за пределы предприятия (например, для контроля промежуточных стадий технологического процесса).

Таким образом, намечается логически обоснованная структура массивов нормативных документов на методики анализа: для контроля сырья, готовой продукции и в других ответственных ситуациях (например, при контроле загрязнений окружающей среды) — международные, государственные, отраслевые стандарты, а в случаях, когда их нет или их разработка нецелесообразна, — аттестованные методики; для «внутреннего» контроля (пример — см. выше) — стандарты предприятий. Если категория стандартов предприятий или документов подобного ранга не предусмотрена, соответствующие методики должны быть аттестованы. Как представляется, только приняв такую схему, удастся избежать перекрытия понятий стандартизации и аттестации аналитических методик (и не только аналитических) и тех отрицательных последствий этого, возможность которых отмечена выше.

Поскольку стандартизация и аттестация методик близки в методологическом аспекте, основные положения, из числа обсуждаемых в настоящей публикации, можно распространить и на задачи, возникающие при аттестации методик. Разумеется, в ряде случаев возможны упрощения. Так, при аттестации, вместо обоснования норм точности результатов анализа, можно исходить из требования: точность результатов, получаемых при использовании аттестованной методики, должна быть не хуже, чем допускаемая стандартизованной методикой аналогичного назначения.

Документальным результатом аттестации должен быть аттестат методики. В общем случае при аттестации должны быть приняты во внимание те же требования, что и при стандартизации. Сводка их изложена ниже, с учетом особенностей, специфических для аттестации.

Содержание аттестата. Важно различать случаи, когда аттестат утвержден органом государственной или ведомственной метрологической службы, или аналогичным органом, действующим в масштабе объединения, предприятия: этим формально определяется сфера правового действия аттестата. Возможно, разумеется, признание действия аттестата, утвержденного, например, службой объединения — поставщика некоторого материала, его потребителями, входящими в другую систему. С учетом этого, в аттестате должно быть указано наименование структурного подразделения (например, объединения, предприятия), в пределах которого допускается применение данной методики; он должен содержать также надпись, удостоверяющую, что методика аттестована, ука-

зание — каким органом метрологической службы утвержден аттестат, дату утверждения и срок его действия.

В содержание аттестата, как правило, должно быть включено следующее.

1. Заглавие (обычно в виде наименования анализируемого вещества и определяемых компонентов, иногда — с указанием метода, вариантом которого является аттестуемая методика, например «Целлюлоза вискозная. Метод определения содержания альфа-, бета- и гамма-целлюлозы» или «Целлюлоза. Спектральный метод определения состава золы»).

2. Вводная часть, являющаяся конкретизацией заглавия. В ней следует указать, на анализ каких объектов, определение каких компонентов в каких интервалах их содержаний распространяется применение данной методики, для каких видов анализов (например, маркировочных) она предназначена.

3. Описание подготовки проб к анализу (иногда — и описание отбора проб).

4. Перечень приборов, реактивов, растворов, вспомогательного оборудования, приспособлений, средств контроля точности результатов анализа, с указанием требований к ним.

5. Перечень операций, необходимых для подготовки к анализу, например операции приготовления растворов, определения их концентрации, поправочных коэффициентов, предварительного построения градуировочных графиков и др.

6. Описание операций собственно анализа (проведения анализа), включая указание числа параллельных определений.

7. Описание действий, необходимых для текущего контроля точности результатов анализа, например периодичности и порядка применения стандартных образцов.

8. Описание способов обработки данных анализа, данных контроля его точности и представления соответствующих результатов.

9. Нормативы, регламентирующие продолжительность (производительность) и точность аналитических определений.

10. Указание о том, как поступать, если нормативные предписания не выполняются.

11. Дополнительная информация (лица и подразделения, разработавшие аттестуемую методику, или ссылки на литературу и иные источники, и т. п.).

Естественно, что указания и требования, содержащиеся в нормативных документах более высокого уровня, в аттестате должны быть учтены, но в тексте его они могут и не излагаться; в последнем случае должны быть даны соответствующие ссылки. Однако подробный аттестат может служить и в качестве рабочей инструкции для аналитика, так же, например как государственный стандарт на методику анализа. Поэтому, чтобы аналитику или его руководителю не приходилось обращаться к другим нормативным документам, лучше изложить соответствующие сведения (со ссылкой) в самом аттестате.

Отметим также существенные обстоятельства, которые должны быть приняты во внимание.

1. Используемые термины и, если даны, их определения должны соответствовать официально принятым.

2. Хотя в большинстве случаев нормативы считаются заданными (например, число проб, которые могут быть проанализированы с использованием аттестуемой методики в течение рабочей смены, или точность результатов анализа), возможны случаи, когда обоснованность нормативов должна быть еще раз обсуждена. Такая ситуация чаще возникает на стадии выбора, реже — освоения методики, но она возможна и на стадии аттестации.

3. Распространенным недостатком описаний и аттестатов методик (как и стандартов на методике анализа — см. гл. 7) является отсутствие некоторых важных нормативов. Так, погрешности часто нормируют лишь в виде допустимых расхождений между результатами параллельных определений, что, как известно, оставляет вне контроля правильность полученных результатов. Это объясняют наличием резерва качества анализируемых веществ (по составу), не очень ответственным назначением данного вида анализов или отсутствием средств контроля правильности, а иногда даже тем, что если выполнять анализ, строго следуя описанию методики, то результаты будут правильными. Подобные объяснения не могут служить оправданием неполноты нормативов. Контроль правильности нужен в принципе (хотя требования к ней в определенных случаях могут быть разными), а те или иные средства для достижения этой цели, пусть не идеально эффективные, могут быть применены. Что касается утверждений о том, что выполнения анализа строго по описанию априорно достаточно для того, чтобы всегда получать правильные результаты, то это следствие, в лучшем случае, заблуждения.

4. Часть аттестации, относящаяся к согласованности необходимых и аттестуемых значений нормативов, должна включать рассмотрение согласованности объективно обоснованных требований и возможностей:

по полноте данных анализа (использование аттестуемой методики должно обеспечивать определение всех необходимых компонентов в веществах, подлежащих анализу, во всех заданных интервалах их содержаний), если определение всех компонентов или во всем интервале не обеспечивается, то в вводную часть описания методики (см. выше) должны быть внесены соответствующие изменения;

по оперативности аналитического обслуживания (должна быть проверена возможность выполнять анализ отдельно поступившей пробы или партии проб в течение заданного времени);

по точности результатов анализа (согласованность значений показателей, характеризующих требуемую, стандартизуемую аттестатом точность и точность, которую реально можно обеспечить при выполнении серийных анализов).

Согласование по точности результатов анализа обычно является наиболее трудным. При значительной несогласованности следует обсудить возможность ее уменьшения и реализовать их. Если подобных возможностей нет, этот факт необходимо довести до сведения того подразделения, которое принимает решение по результатам анализа. В этом случае должна быть выработана и реализована тактика, позволяющая предотвратить нежелательные последствия недостаточной точности, например возможность поставки химического продукта, качество которого ниже обусловленного, или ошибочное отнесение хорошей продукции к категории менее качественной (см. гл. 4, 5, 7). Формально задачи, относящиеся к действиям служб, принимающих решения о качестве веществ, не входят в содержание аттестации методик анализа. Однако постановка этих задач в необходимых случаях, обсуждение и выдача соответствующих рекомендаций нужны так же, как важное частное определение в судебной практике.

5. Наличие, правильность и полнота предписаний о средствах, способах, порядке и периодичности контроля точности данных анализа являются обязательными. Контролю, как правило, должны подвергаться все потенциально важные погрешности. Его способы должны быть корректными с методической стороны, достаточно простыми, экономичными и ясно изложенными. Это же относится к указаниям о порядке контроля и его периодичности. Так, нецелесообразны указания «Для контроля правильности должен применяться подходящий стандартный образец», лучше указать конкретный тип (или композицию) стандартного образца. Средства контроля правильности результатов анализа должны быть доступными тем, кто будет применять аттестуемую методику.

Положительные заключения при рассмотрении каждой из указанных позиций позволяют аттестовать данную методику в качестве пригодной для использования по назначению в конкретных условиях. Неполное соответствие по той или иной позиции должно быть устранено или соответствующие указания (ограничения) должны быть внесены в аттестат.

Основным документальным результатом аттестации является, как указывалось, аттестат. Необходим также отчет об аттестации, хотя бы краткий, обосновывающий содержание аттестата.

Изложенное, конечно, относится не только к аттестации, но по основным позициям и к стандартизации аналитических методик (часто и приборов). Отметим также, что стандартизация и аттестация аналитических методик не ограничиваются метрологическими аспектами, хотя последние составляют одну из важнейших ее сторон. Надо также подчеркнуть, что официально регламентированию требований к выполнению анализов должны предшествовать выработка, объективное обоснование и согласование подобных требований, доказательство возможности выполнять их и ряд других действий, суть которых сводится к критическому и системному рассмотрению ситуации.

УПРАВЛЕНИЕ РЕАЛЬНО ОБЕСПЕЧИВАЕМОЙ ТОЧНОСТЬЮ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

12.1. СУЩНОСТЬ ЗАДАЧИ

Как отмечалось, управление по критериям полноты данных анализа и оперативности обычно не сопряжено со значительными трудностями, если методика анализа, персонал, оборудование, работа обеспечивающих подразделений (снабжение и др.) соответствуют своему назначению. Более сложно обеспечить надлежащую реальную (фактическую) точность результатов анализов, в связи с этим данная глава посвящена рассмотрению последней задачи.

Управление реально обеспечиваемой точностью анализов можно определить как систему мероприятий, осуществляемых с целью поддерживать соответствие этой точности ее официально заданному уровню. Это понятие следует отличать от управления качеством анализов. Точность, обеспечиваемая фактически, может идеально соответствовать заданной, и в то же время качество анализов, характеризуемое их соответствием своему назначению (см. гл. 1), может быть недостаточно хорошим. Такая ситуация нередка, когда реально обеспечиваемая точность согласована со стандартизованной, но обе они — ниже требуемой. Кроме того, как отмечалось, качество анализов определяется не только точностью их результатов, но и полнотой данных, и оперативностью.

Применяя общие принципы управления качеством продукции к рассматриваемой задаче, можно утверждать, что основным принципом должна быть эффективность управления: оно призвано обеспечить получение результатов анализов, точность которых соответствует нормативам. Частными принципами, руководствоваться которыми необходимо для достижения цели, являются: профилактичность — управление должно быть ориентировано не только на выявление неправильных результатов анализов, но, главным образом, на предупреждение их возникновения; комплексность — управление должно охватывать все элементы и стадии аналитического процесса; экономичность — управление должно осуществляться лишь с необходимыми и достаточными (не избыточными) затратами трудовых и материальных ресурсов.

Целесообразно различать оперативное управление и управление на основе анализа (чаще всего статистического) некоторого массива данных, обычно большего, чем используемый для оперативного управления.

Оперативное управление применительно к рассматриваемой задаче можно определить как управление, осуществляемое путем воздействий на аналитический процесс двумя способами:

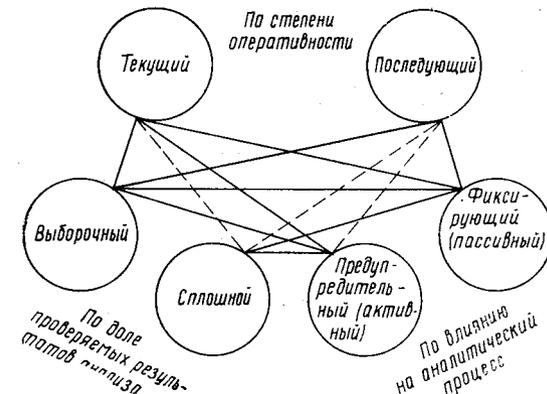
непосредственно по мере поступления данных о состоянии потока событий (анализов), с целью относительно быстро предупредить брак (появление неприемлемых по точности результатов анализов), а если такие результаты все же появятся, относительно быстро исправить положение; для этой цели используются данные текущего контроля;

после завершения анализов некоторой партии проб, поступивших последовательно или одновременно, с целью осуществить, при необходимости, управляющее воздействие, хотя и не столь быстро, как при текущем контроле, но в приемлемые сроки, для этой цели используются данные последующего контроля.

В обоих случаях контроль является оперативным, хотя и в разной степени. Такой контроль может быть пассивным (фиксирующим) и активным (предупредительным) и осуществляться как выборочный или, реже, сплошной. Оба вида контроля, текущий и последующий, могут быть применены порознь или в сочетании. Возможен также инспекционный контроль точности анализов, выполняемый уполномоченным органом. Априорно ясно, что сплошная проверка (контроль результата каждого анализа) доступна не всегда. Возможности, предоставляемые методами статистического оценивания по выборочным показателям, делают особенно эффективными статистические методы контроля. (В литературе неоднократно отмечалась неоднозначность понятия «контроль», особенно в применении к статистическим методам контроля, так как оно часто включает и осуществление управляющих воздействий. Мы будем продолжать придерживаться раздельного использования понятий «контроль» и «управление».) Графическая схема изложенного приведена на рис. 65.

Что касается управления реально обеспечиваемой точностью на основе анализа данных, то его можно определить как деятель-

РИС. 65. Оперативный контроль точности результатов анализов. Классификационные признаки и связи его разновидностей (ограниченные возможности обозначены пунктирными линиями).



ность с целью оценить ситуацию в целом и, при необходимости, выработать план ее улучшения. Для такого вида управления могут быть использованы данные текущего и (или) последующего контроля точности, а также данные специально спланированного эксперимента (например, чтобы установить наиболее существенные частные погрешности из числа влияющих на точность результатов серийных определений, закономерности их изменения, причины возникновения).

Информация, необходимая для оперативного управления, может быть получена:

1) при текущем контроле — путем рассмотрения отдельных фактов (зависимостей), достоверность которых не вызывает сомнений, и данных, содержащихся в картах статистического контроля;

2) при последующем контроле — аналогично, а также путем учета данных контрольных проверок, осуществленных по определенным статистическим планам.

Информация, необходимая для управления на основе анализа данных, может быть получена из данных оперативного контроля и специально спланированного эксперимента, путем учета фактов (зависимостей), достоверность которых не вызывает сомнений, и статистической проверки гипотез.

Виды управления, отличаясь задачами, иногда источниками и средствами получения информации, имеют общую схему: получение нормативов точности, подготовку аналитического процесса, выполнение контрольных анализов, обработку данных, их интерпретацию, выработку управляющего решения, его реализацию путем управляющего воздействия, проверку эффективности воздействия, повторение этого цикла.

Нормативы точности обычно задает верхнее звено системы (например, государственные стандарты). Расчету подобных нормативов посвящены главы 4, 5 и 7. Здесь важно напомнить, что одних лишь частных нормативов (например, допускаемых расхождений, между данными параллельных определений), как правило, недостаточно.

Следующей стадией является подготовка (отладка) аналитического процесса к выполнению серийных анализов; по своему назначению она аналогична стадии подготовки производства нового материала. (Содержанию основных работ на этой стадии посвящены главы 10, 11.) Оптимальным итогом подготовки аналитического процесса является введение его в так называемое подконтрольное состояние, характеризующееся тем, что процесс в необходимой мере стабилен, поддается регулированию и обеспечивает получение заданных показателей точности результатов выполняемых анализов. Важность подобной подготовки очевидна. Между тем, как ни странно, большинство публикаций, посвященных обеспечению правильности результатов серийных анализов (например путем применения стандартных образцов или вскрытия неблагоприятных ситуаций путем межлабораторного эксперимента), сосредотачивает

внимание главным образом на той части задачи, которая относится к контролю точности и разложению дисперсии, характеризующей общую погрешность, на составляющие. В связи с этим подчеркнем, что обе фазы работ одинаково важны, каждой из них нельзя пренебрегать, и они не должны противопоставляться друг другу.

Статистические анализ и контроль, как и любые другие, можно осуществлять и в случае, когда изучаемый (контролируемый) процесс еще не отлажен как следует. Но задача таких анализа и контроля иная — подтвердить отсутствие должной отладки и дать материал для принятия необходимых управляющих решений с целью ввести процесс в требуемый режим.

Дальнейшие стадии управления: обработка данных контрольных анализов, их интерпретация, выработка решения, его реализация путем управляющего воздействия и проверка эффективности воздействия осуществляются по-разному в зависимости от задач управления. Некоторые особенности работы на этих стадиях обсуждены ниже.

Как отмечалось, деятельность участка аналитической службы, выполняющего массовые анализы, можно рассматривать как поток событий: на вход аналитического процесса подаются пробы (или реже порции вещества, служащие для получения аналитического сигнала без взятия проб), далее их анализируют, в итоге вырабатывается своеобразная продукция — данные анализов, качество которых должно удовлетворять определенным требованиям. На всех этих стадиях осуществляется (или должен осуществляться) контроль, а по его данным — управление, с использованием определенных критериев оптимальности. Нетрудно видеть, что формализованные модели этой деятельности и деятельности технологических участков (например цеха, выпускающего некоторый химический продукт) имеют много общего. На вход технологического процесса подается сырье, далее оно перерабатывается; результатом является продукция, качество которой должно удовлетворять определенным требованиям. На всех этих стадиях осуществляется контроль, а по его данным — управление, с использованием определенных критериев оптимальности. Иными словами, структуры обоих сравниваемых потоков событий (вход, процесс, выход) и управления ими (контроль, воздействия) аналогичны. Достаточно глубокая аналогия прослеживается и между контролем качества партии продукции предприятия (путем выборки из нее определенного количества изделий и их контроля) и контролем точности, реально обеспечиваемой при анализе партии проб (путем выборочной проверки результатов анализа части проб, из числа образующих партию).

Отличие же заключается в том, что при контроле технологических процессов его объектом являются изменения показателей предмета труда, например размеров детали, а при контроле точности аналитических процессов интерес представляют изменения

не показателей предмета труда (определяемых содержанием в пробах, этим интересуется потребитель данных анализа), а изменения точности, с которой находят (определяют) значения этих показателей. Несмотря на указанное отличие, использование опыта управления технологическими процессами для решения задач управления аналитическим процессом (по его точности) представляется достаточно перспективным.

12.2. ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ

Текущий контроль можно осуществлять как фиксирующий (пассивный) и предупредительный (активный). Примером фиксирующего контроля может служить отбрасывание некоторой группы результатов анализа, если оперативно установлено, что они неверны. Недостатком такого варианта контроля является то, что он не позволяет использовать ту часть информации, которая содержится в данных предыдущих контрольных анализов. Как следствие, нередко упускается возможность заблаговременно заметить тенденцию к ухудшению точности и принять меры по ликвидации причин, вызывающих эту тенденцию. С учетом этого более эффективен предупредительный текущий контроль, когда не просто отбрасывают неверные результаты анализов, но и своевременно учитывают тенденции контролируемого процесса (потока анализов) к выходу погрешностей за пределы допустимых значений. Это позволяет уменьшить вероятность «просачивания» результатов анализа, отягченных значительными погрешностями. Заметим, что предупредительный контроль не должен трактоваться как средство избежать возникновения погрешностей в ранее выданных результатах: его функция — выявить имеющиеся погрешности с целью предотвратить выдачу существенно неверных результатов и принять меры по устранению неприемлемых погрешностей в будущем, например при анализах дальнейшей части потока поступающих проб.

Значительный опыт предупредительного (в указанном смысле) контроля накоплен в области управления технологическими процессами, основанными на повторении однотипных операций (например процесса массовой механической обработки однотипных деталей на станках) или на серийном выпуске изделий (например конденсаторов, подшипников). Его прогрессивной формой является выборочный статистический контроль [20, 131—135], который часто более выгоден, чем сплошной. Опыт такого текущего предупредительного контроля технологических процессов представляет интерес и при обсуждении задачи о контроле аналитических процессов. При этом, конечно, следует учитывать и специфические особенности последних, в частности то, что здесь контролируется точность измерений-анализов, а не параметры измеряемых объектов (не изменение содержания элемента, например, в процессе переработки сырья на предприятиях химической промышленности) и ряд других (см. ниже).

При текущем контроле аналитических процессов наиболее часто используемыми приемами являются сплошной контроль различий между данными параллельных определений (если результаты анализа выдаются по данным двух или более определений) и периодический контроль путем анализа стандартных образцов, или контрольных проб, предварительно достаточно точно проанализированных, или проб с известной добавкой определяемого компонента и др. Практикуемое повторное выполнение анализа одной или нескольких проб из числа серийно анализируемых через некоторое время является в общем, средством оценки стабильности аналитического процесса, т. е. повторяемости результатов, но не их правильности. Этот прием эффективен, если аналитический процесс предварительно налажен по критерию правильности получаемых результатов. Периодические анализы стандартных образцов (или периодическое применение аналогичных средств), если их результаты рассматривают изолированно от предыдущих, иногда достаточны для того, чтобы гарантировать объективность выводов (если процесс устойчив), но часто не могут дать достаточной гарантии (как раз в случаях, когда она особенно важна, при недостаточной устойчивости процесса). В связи с этим целесообразно рассмотреть возможности и ограничения различных вариантов текущего контроля реально обеспечиваемой точности результатов анализов, как предупредительного.

В условиях контроля представляет интерес общая погрешность результатов анализов. Выявление наиболее существенных ее составляющих, закономерностей их изменения и т. п., если это необходимо, осуществляют не на стадии такого контроля, а на стадии анализа накопленных данных (см. табл. 13). Сплошной контроль результатов анализов по такой общей погрешности, как правило, крайне затруднен (контроль данных параллельных определений хотя и является сплошным, но проверяют не общую погрешность результата анализа, а лишь одну из ее составляющих, обычно не наиболее существенную). В связи с этим его обычно следует планировать и осуществлять как выборочный.

Графической формой представления данных выборочного контроля является контрольная карта. На ней отображают изменения уровня настройки и точности процесса, наносят значения статистических характеристик очередных выборок или проб, фиксируя также технологические параметры или режимы. В рассматриваемом случае вместо технологических наносят па-

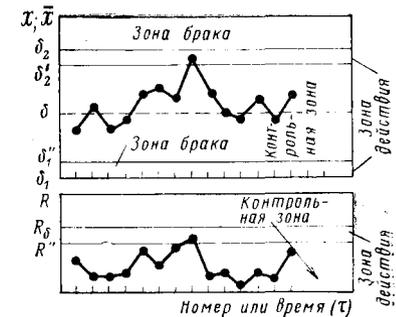


РИС. 66. Структура контрольных карт индивидуальных (X), средних (\bar{X}) значений и размаха (R) для контроля технологических процессов.

аметры точности аналитического процесса, что допустимо, если рассматривать его как процесс производства своеобразной продукции — информации (данных анализов). Вместо карты возможно применение других носителей информации в том числе в форме, удобной для введения в ЭВМ.

Опыт применения контрольных карт описан, главным образом, применительно к контролю технологических процессов. Чтобы его использовать, следует кратко напомнить принцип построения и использования технологических контрольных карт, а затем обсудить особенности их применения для контроля точности результатов анализов.

Текущий предупредительный контроль технологических процессов может быть осуществлен в разных условиях, и с учетом их выбирают ту или иную его схему. Одной из разновидностей таких условий являются те, для которых характерен небольшой объем каждой выборки и (или) невозможность постулировать заранее вид распределения значений контролируемых показателей (или имеют место изменения параметров распределения, которые трудно учитывать оперативно). Такие условия характерны и для контроля аналитических процессов. В подобных условиях могут быть использованы несколько разновидностей контрольных карт.

Одна из них — карта индивидуальных значений. Из потока продукции (например деталей) периодически отбирают изделие и проводят необходимое измерение. На карте откладывают (рис. 66) по оси ординат значения X контролируемого показателя для каждого из отобранных изделий, по оси абсцисс — порядковый номер испытания (иногда время и дату). Каждой паре данных (измерения и номера) соответствует точка, наносимая на график. На него наносят также две горизонтальные линии, ординаты которых δ_1 и δ_2 соответствуют допустимым отклонениям значения измеряемого показателя от номинального заданного δ , интервал между этими линиями — внешний допуск. Так, если размер на чертеже (номинал) задан как $100 \pm 0,10$ мм, то на графике наносят две линии с ординатами 99,90 и 100,10 мм. Кроме того, внутри внешнего допуска проводят еще две горизонтальные линии с ординатами δ_1^1 и δ_2^1 — границы регулирования (внутренний допуск). Их положение рассчитывают так, чтобы появление точек вблизи их или выход точек за границу регулирования можно было рассматривать как достаточно обоснованный сигнал о необходимости принять меры с целью предотвратить выход контролируемого показателя за поле внешнего допуска*. Зону между границами регулирования приня-

* По ГОСТ 15895—77, граница регулирования — линия на контрольной диаграмме, ограничивающая допустимые отклонения регулируемой статистической характеристики в выборках или пробах. Это определение, к сожалению, недостаточно четкое. Границы регулирования устанавливают с учетом реального распределения результатов текущих испытаний и предназначают для того, чтобы определить когда надо начинать регулирование. В этом смысле они, конечно, являются своего рода допуском, но внутренним, меньшим официального (внешнего) допус-

то называть контрольной зоной; полосы между границами регулирования и линиями, ограничивающими поле допуска, — зонами действия. Пространство за полем внешнего допуска — зона брака. Так построенная карта дает возможность судить о состоянии контролируемого процесса (уровне его настройки): сохраняется ли положение точек внутри границ регулирования, намечается ли тенденция к их смещению к одной из границ и т. п.

Объем n выборки, используемой для получения ординаты каждой точки на карте индивидуальных значений, равен всего лишь единице. Поэтому получаемая информация в ряде случаев может оказаться недостаточно достоверной. В таких случаях решение о необходимости вмешаться в контролируемый процесс принимают лишь когда за одну из границ регулирования выходит три и более точки [134], иногда рекомендуют ожидать выхода 4—6 последовательных значений [133].

Более достоверна информация, когда каждая выборка состоит из подсерии, в которой n составляет 3—5 и более. В этом, наиболее часто применяемом варианте на карту наносят значения не X , а средний результат \bar{X} по данным каждой подсерии. Такую карту называют картой средних. Строение ее аналогично строению карты индивидуальных значений, изменяются лишь ординаты границ регулирования и по оси абсцисс откладывают номера не индивидуальных значений, а подсерий.

Изменение текущих значений X или, лучше \bar{X} характеризует общую тенденцию (состояние) контролируемого процесса. Судить о такой тенденции тем легче и надежнее, чем меньше разброс точек. Последний остается даже после замены X значениями \bar{X} , хотя и уменьшается. Его удобно контролировать, используя карту размаха R — разности между наибольшими и наименьшими значениями X внутри каждой из подсерий, служащих для нахождения \bar{X} (в генеральной совокупности значения R и σ взаимосвязаны). Использование R более удобно (требуется меньше вычислений, при малых объемах выборок оценка по размаху не уступает по эффективности оценке среднего квадратического отклонения, использование размаха возможно при существенных отступлениях вида распределения контролируемой величины от нормального). Данные о размахе наносят на карту размаха: по вертикальной оси — значения R , по горизонтальной — номера подсерий. Как и в предыдущем случае, наносят линии допуска для размаха и границы регулирования (часто представляют интерес лишь верхняя часть допуска и верхняя граница регулирования размаха). Карты инди-

ка. Иными словами, границы регулирования устанавливают с учетом реального распределения результатов испытаний, имеющегося в каждом конкретном случае, а внешним допуском фиксируется заданный нормативный показатель. Чтобы не превысить этот показатель (с определенной вероятностью) и вводят внутренний допуск — границы регулирования.

видуальных значений (или средних) и размаха обычно наносят на один бланк (рис. 66).

Рассмотрим возможности и особенности применения подобных карт для контроля точности результатов анализов. Прежде всего, приходится принять во внимание, что в последнем случае вместо номинального заданного показателя, например размера на чертеже, используют данные об известном содержании определяемого компонента (например в стандартном образце). На картах индивидуальных значений или средних можно провести горизонтальную линию, ордината которой соответствует содержанию C , указанному, например в свидетельстве к стандартному образцу, а также две линии, характеризующие внешний допуск — официально допускаемые отклонения от C . Этот допуск должен назначаться с учетом предельной (для данной доверительной вероятности) общей погрешности ξ_{\max} результата для данного вида анализа. Кроме того, проводят еще две линии, обозначающие границы регулирования, как некоторую часть от ξ_{\max} . Если применяют несколько стандартных образцов (контрольных проб) с разными значениями C , то удобнее откладывать разность $\Delta = C - \hat{c}$ между результатом \hat{c} очередного контрольного анализа того или иного из применяемых образцов и значением C для этого образца. На карте размаха линиями внешнего допуска могут служить те, которые характеризуют официально допускаемый размах внутри подсерий, а границами регулирования — отсекающие определенную часть такого размаха.

Итак, для дальнейшего рассмотрения примем, что в распоряжении лица, осуществляющего контроль, имеются стандартные образцы или аналогичные им по назначению пробы вещества, в которых содержание контролируемого компонента известно с пренебрежимо малой погрешностью. Будем рассматривать схему текущего предупредительного контроля, когда в числе очередных анализу подвергают разные пробы с достаточно точно известными содержаниями определяемого компонента. В этом случае можно изучать изменение величины Δ . Будем считать также, что выполняются требования к таким пробам в отношении близости их композиции и содержания контролируемого компонента к характеристикам серийных проб.

Сначала рассмотрим наиболее простой случай, когда текущие и контрольные анализы выполняют однократно (т. е. без парал-

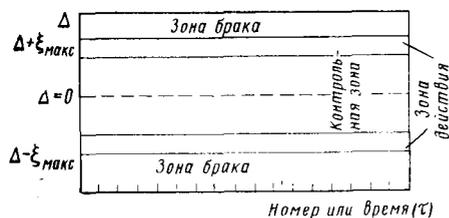


РИС. 67. Структура контрольной карты для контроля точности результатов анализов (обозначения в тексте).

лельных определений). Такая схема не является экзотической: если аналитический процесс предварительно хорошо отлажен, то имеются основания ограничиваться однократными определениями, разумеется с периодическим контролем. Так поступают, в частности, во многих лабораториях, где выполняют анализы для управления технологическими процессами (например, определения содержания углерода при выплавке стали), прибегая к повторению лишь в сомнительных случаях и при близости полученного результата к браковочному пределу содержания.

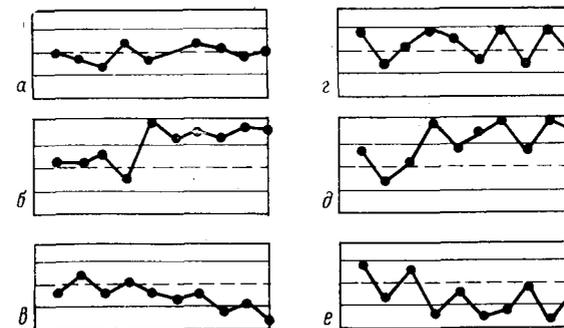
Можно проследить за тем, как изменяется значение Δ при периодическом выполнении контрольных анализов, построив контрольную карту, это будет карта индивидуальных значений. На такой карте (рис. 67) следует отложить горизонтальную линию, соответствующую $\Delta=0$ (идеальное воспроизведение значений, указанных например в свидетельствах к стандартным образцам), линии по обе стороны от линии $\Delta=0$, соответствующие допустимому значению предельной погрешности ξ_{\max} , а также линии для границ регулирования (о последних — см. ниже).

В общем случае возможно несколько вариантов расположения значений Δ , получаемых по мере выполнения однократных контрольных определений (большинство их рассмотрено в работе [136] применительно к контролю качества изделий). Их важно различать, чтобы судить об особенностях аналитического процесса и выбрать наиболее экономичную схему контроля.

Вариант 1 (рис. 68, а) — все значения Δ находятся внутри официального допуска, относительно далеко от его границы и рассеяние их мало. Это значит, что реально обеспечиваемая точность анализов удовлетворительна — наилучшая из возможных ситуаций. Частый контроль здесь не нужен.

Вариант 2 (рис. 68, б) — в течение некоторого времени точность результатов удовлетворительна, затем скачкообразно умень-

РИС. 68. Типовые варианты состояния аналитического процесса. По оси ординат — значения Δ для индивидуальных или средних значений, по оси абсцисс — порядковые номера (даты) контрольных анализов. Сплошными горизонтальными линиями обозначены значения $\Delta + \xi_{\max}$ и $\Delta - \xi_{\max}$, пунктирной линией — $\Delta = 0$.



шается (выход Δ за поле допуска; в примере, приведенном на рис. 66, — скачкообразное появление завышенных результатов), однако разброс данных в подсериях до и после скачкообразного изменения остается малым.

Вариант 3 (рис. 68, в) — относительно устойчивая тенденция к изменению правильности результатов (в примере, приведенном на рисунке, — к занижению), при сохранении малого разброса.

Вариант 4 (рис. 68, г) — характер изменений аналогичен тому, который наблюдается в варианте 1, но разброс результатов велик, он соизмерим с полем допуска. Несмотря на то, что точки остаются в пределах допуска, уверенность в том, что необходимая часть результатов серийных анализов (например не менее 99% от их числа) достаточно точна, не столь велика, как в варианте 1.

Вариант 5 (рис. 68, д) — характер изменения похож на тот, что наблюдается в варианте 2 (рис. 68, б) — скачкообразное изменение, но разброс увеличен.

Вариант 6 (рис. 68, е) аналогичен варианту 3, но разброс увеличен.

Возможны, конечно, и комбинации указанных вариантов.

Если установлено, что аналитический процесс описывается вариантами 1—3, то чтобы судить о точности результатов серийных анализов, достаточно использовать данные одного очередного контрольного анализа: приемлемый результат последнего дает основания утверждать, что аналитический процесс продолжает оставаться в удовлетворительном состоянии, а превышение допуска указывает на необходимость вмешательства. В подобных случаях можно вообще отказаться от контрольных карт (что существенно упрощает контроль), следя лишь за «укладкой» в допуск, регистрировать данные можно, например, в журнале. Важно подчеркнуть также, что в вариантах 1—3 достаточно следить лишь за значениями Δ , не контролируя специально их разброс, так как последний мал по сравнению с допуском.

Когда реализуются варианты 4—6 (или их комбинации с вариантами 1—3) желательно контролировать не только значение Δ (нужное, чтобы судить о состоянии и тенденции процесса или, как принято говорить, об уровне его настройки), но и показатель, характеризующий рассеяние отдельных значений относительно «тенденции». Как отмечалось, в условиях, подобных рассматриваемым, в качестве такого показателя целесообразно использовать размах.

Если рассматривают поток анализов — однократных определений, размах R можно определить, образовав подсерии таких определений (например, объединив в одну подсерию данные первых трех-пяти однократных контрольных анализов, во вторую — данные следующей их группы и т. д.), затем — найти значения $R = \Delta_{\max} - \Delta_{\min}$ для каждой подсерии и его среднее значение \bar{R} по данным некоторого числа подсерий. Известно, что текущий предупредительный контроль по размаху эффективен, если в поле внешнего допуска для значения контролируемого параметра (в на-

шем случае — значения ξ_{\max} укладывается не менее $6\sigma_R$ (где σ_R — среднее квадратическое отклонение, характеризующее рассеяние значений контролируемого параметра в реальных условиях, индекс при символе σ относится к реальным условиям). Так как значения σ и R связаны, то это условие формулируется как требование, чтобы в поле внешнего допуска указывалось не менее $6\bar{R}/k$, где k — коэффициент, значение которого зависит от объема подсерии. В рассматриваемом случае, если этот объем характеризуется данными трех однократных анализов (при большем числе теряется оперативность), $k = 1,69$.

Однако внешний допуск, нормирующий погрешность анализа, обычно назначают в виде интервала, равного всего лишь около $3\sigma_S$ (по $1,5\sigma_S$ на полуширину интервала), где σ_S — предписываемый (нормативный) показатель. Полагать же, что фактическая точность анализов (характеризуемая значением σ_R) вдвое выше, чем нормативная (например, стандартизованная), т. е., что $\sigma_R \leq 0,5\sigma_S$, как правило, нет оснований. Между тем, только в случае, когда это предположение справедливо, полуширина $1,5\sigma_S$ нормативного допуска будет соответствовать полуширине $3\sigma_R$, т. е. лишь в этом случае в нормативном допуске разместится $6\sigma_R$. Аналогичные выкладки могут быть сделаны и применительно к размаху, поскольку его значение и значение σ взаимосвязаны. Поэтому контроль по выборочным значениям размаха, получаемым по данным подсерий, включающих несколько однократных анализов каждая, обычно оказывается неэффективным. Практика контроля точности анализов учитывает это обстоятельство, заменяя выборочный контроль размаха сплошным контролем взаимной близости данных параллельных определений. Однако и при достаточной близости таких данных общий размах (связанный со всей, общей погрешностью) часто остается близким к полю внешнего допуска. Это понятно, так как данные одновременно выполняемых параллельных определений не отражают действие всех причин рассеяния и коррелированы между собой.

Как отмечалось, более достоверные данные о состоянии контролируемого процесса могут быть получены, если перейти от карт индивидуальных значений к картам средних*. Усреднение данных однократных анализов, выполненных с некоторым интервалом времени, дает лучшую оценку состояния процесса, чем усреднение данных параллельных определений, выполняемых практически одновременно. Это обусловлено более тесной коррелированностью данных в последнем случае по сравнению с первым (можно, конечно, находить $\bar{\Delta}$ и как среднее из нескольких результатов, каждый из которых найден по данным параллельных определений). Обычно текущее значение $\bar{\Delta}$ целесообразно находить по данным не более чем 3—5 подсерий, однако и в этом случае снижается

* Иногда целесообразно использование так называемых скользящих средних.

оперативность контроля, особенно с учетом того, что достоверность выводов растет пропорционально лишь корню квадратному из объема выборки.

Во многих случаях перспективно применение карт кумулятивных сумм. Этот показатель более чувствителен к изменениям уровня настройки контролируемого процесса, чем отдельные (текущие) средние значения. На карту кумулятивных сумм наносят в нарастающем порядке суммы выборочных значений регулируемой статистической характеристики (Δ или $\bar{\Delta}$) предшествующих выборок. Один из вариантов применения таких карт изложен в ГОСТ 22248—76 «Статистическое регулирование технологических процессов методом кумулятивных сумм числа дефектов или числа дефектных единиц продукции».

При использовании контрольных карт важно обоснованно назначить границы регулирования: слишком узкая зона действия приводит к неоправданно частым вмешательствам, слишком широкая — к увеличению вероятности пропустить брак. Поэтому их следует назначать с учетом вероятностей, характеризующих риски изготовителя и потребителя. Методика расчета изложена, например, в руководствах [20, 131—135, 137].

В литературе по использованию статистических методов контроля отмечено, что необязательно, чтобы перед началом применения таких методов процесс находился в подконтрольном состоянии (например [132, с. 215]), так как могут быть введены пробные (предварительные) границы регулирования, жесточаемые по мере стабилизации процесса. Подобный прием целесообразен. Однако при контроле аналитического процесса следует иметь в виду, что существуют нормативы точности результатов анализов (наносимые на контрольные карты в виде линий, обозначающих внешний допуск). Следовательно, необходимо довести процесс до такого совершенства, чтобы окончательные границы регулирования «отстояли» от границ внешнего допуска на определенную, обоснованную величину.

Что касается организации контроля, то понятным является стремление вводить его в первую очередь применительно к более важным видам анализов, из числа выполняемых в данной лаборатории. Ранжирование видов анализов по их важности обычно возможно, за исключением случаев, когда лаборатория узкоспециализирована, т. е. выполняет всего 1—2 вида анализов. Так, в лабораториях химических или металлургических предприятий выполняют анализы продуктов менее или более ответственного назначения, часть анализов служит для определения взрывоопасности сред или токсичности сбросов в окружающую среду. Контролю подобных анализов, связанных с обеспечением безопасности и других важнейших показателей, должен быть отдан приоритет. Следующим по важности критерием является сравнительное значение потерь технико-экономического характера, которые возникают вследствие недостаточной точности анализов (должен учитываться ре-

зультирующий эффект, а не только потери изготовителя, или потребителя). При этом во внимание должна быть принята и массовость (серийность) тех или иных анализов: чем она больше, тем более эффективен выборочный контроль, при прочих равных условиях. Что касается сопоставления подобных потерь с затратами на контроль точности, то оно возможно, хотя обычно последние существенно меньше потерь от недостаточной точности анализов. (Общая же стоимость анализов и контроля их точности может быть сопоставимой с указанными потерями; о трудоемкости текущего выборочного контроля по сравнению с сплошной проверкой см. [138]). С учетом этого периодичность контрольных анализов чаще всего нецелесообразно рассчитывать по соотношению затрат и потерь, так как обычно потери из-за несовершенства аналитического контроля производства превышают затраты на контроль точности анализов. Обычно принимают, что для суждения о ходе аналитического процесса, находящегося в конконтрольном состоянии, достаточно вводить одну контрольную пробу на 10—20 очередных проб (при стабильных процессах реже). В период наладки процесса и после установления факта его выхода из заданного режима частота контроля должна быть увеличена. Кроме того, практикуют выполнение контрольных анализов в начале смены, после перерыва и т. п. для целей самоконтроля. При использовании «зашифрованных» образцов их следует вводить не регулярно через определенное число очередных проб, а с некоторыми отступлениями, при массовых анализах — пользуясь таблицами случайных чисел. Введение контрольных образцов (проб) в поток серийных анализов, сбор результатов контрольных анализов, нанесение их на карты и оценивание получаемой информации обычно должен осуществлять руководитель участка или специально выделенное лицо.

Эффективность выборочного статистического контроля возрастает по мере увеличения массовости (серийности) выполняемых однотипных анализов. Подобная массовость в особенности характерна для крупных лабораторий, выполняющих анализы централизованно, а также для эксплуатации аналитических приборов «встроенных» в технологический процесс. Такой контроль малоэффективен при слежении за состоянием процесса, состоящего из эпизодических определений содержания некоторого компонента в некотором веществе или малой последовательности проб (менее нескольких десятков), а также если процесс не удается ввести в достаточно устойчивое состояние.

При обсуждении целесообразности введения предупредительного контроля точности результатов анализов в условиях непрерывного поступления (потока) отдельных проб следует также принять во внимание, что при «подходе» точек к границам регулирования и, часто, даже при выходе за поле внешнего допуска, нельзя прекратить выполнение текущих анализов в ожидании наладки процесса (как это практикуется, например, при разладке токар-

ного автомата). В подобных ситуациях обычно повторяют анализы (с участием того же или дополнительно привлеченных операторов, приборов). Если повторение подтверждает выход за границу регулирования и, тем более, за границу внешнего допуска, то должна быть реализована заранее спланированная схема действий. Такая схема должна предусматривать, в частности, немедленное информирование технологов, пользующихся данными анализов, с тем, чтобы в течение времени, необходимого для устранения разладки, они могли вести технологический процесс с учетом не точности анализов.

12.3. ПОСЛЕДУЮЩИЙ КОНТРОЛЬ

Как отмечалось (см. разд. 12.1), последующий контроль осуществляется после завершения серийных анализов некоторой партии проб. Данные такого контроля могут служить для решения двух задач: а) определить, можно ли считать, что результаты анализов данной партии проб достаточно точны; б) получить сведения, необходимые для регулирования аналитического процесса (по точности), хотя и не столь оперативного, как при текущем предупредительном контроле.

Последующий контроль обычно основан на повторении анализов некоторой части проб (контрольной выборки). Его применением, конечно, не исключается текущий оперативный контроль, более того, целесообразно их сочетать. При отсутствии текущего контроля последующий контроль является основным источником данных, используемых для суждения о точности серийных анализов.

Последующий контроль точности аналитического процесса является аналогом контроля характеристик (качества) партий, сырья, материалов: входного, послеоперационного и приемочного [139, 140]. В обоих случаях решаются общие задачи, различны лишь объекты контроля (точность анализов, характеристики изделий, веществ). Общность задач позволяет использовать ряд решений, найденных применительно к контролю характеристик и изделий, веществ; особенности контроля точности анализов, конечно должны быть приняты во внимание.

Выборочный контроль качества партий (состоящих, например, из некоторого числа деталей, анализов) возможен по качественному и количественному признакам. Согласно ГОСТ 15895—77, единицы продукции при контроле по качественному признаку подразделяют на несколько групп качества, а решение о контролируемой партии принимают в зависимости от соотношения между численностью единиц продукции, оказавшихся в разных группах. Его частным случаем является контроль по альтернативному признаку, при котором единицы продукции делят лишь на две группы: годные и дефектные, а решение о контролируемой партии принимают в зависимости от числа дефектных единиц продукции, обнаружен-

ных в выборке. При контроле по количественному признаку измеряют значения показателей единиц продукции, а решение о контролируемой партии принимают в зависимости от результата.

Заметим, что контроль по качественному признаку нередко основан на количественных данных. Так, суждение о принадлежности некоторого продукта к той или иной марке (качественный признак) основывается на данных количественного анализа. Таким образом, понятие «качественный признак» относится к способу разделения (например, на годные и дефектные), а не к способу получения информации. При контроле по количественному признаку понятие «количественный» относится как к способу получения информации, так и к способу оценивания.

Применительно к последующему контролю точности результатов анализов по качественному признаку уместно рассматривать лишь одну его разновидность — контроль по альтернативному признаку. Таким признаком может служить «годный анализ», т. е. анализ, погрешность результата которого не превосходит допустимого значения и, соответственно, дефектный анализ. При последующем контроле по количественному признаку таким признаком может служить погрешность результата анализа, которая может быть меньше, равной или больше допустимой.

Контроль по качественному (в том числе альтернативному) признаку в ряде случаев более предпочтителен по сравнению с контролем по количественному признаку: более просты методы обработки результатов измерений, вследствие чего меньше объем вычислений, нет необходимости учитывать вид распределения значений контролируемых величин. Он удобен, когда надо использовать данные контроля для суждения о качестве работы аналитика (лаборатории) за некоторый период: можно использовать такой наглядный показатель, как доля дефектных анализов (по отношению к числу проконтролированных или к общему числу выполненных анализов).

Контроль по количественному признаку позволяет более полно использовать информацию, содержащуюся в результатах измерений. Поэтому при прочих равных условиях можно пользоваться меньшими выборками. Этот вариант контроля остается единственным в случаях, когда по сути задачи контроль по качественному признаку непригоден: например, когда надо оценить, каково среднее значение различий между результатами серийных и контрольных анализов. Важно подчеркнуть, что контроль по количественному признаку может привести к неверным выводам, если не выполняется исходное допущение о виде распределения значений контролируемого показателя.

Схемы контроля по альтернативному и количественному признакам изложены в литературе [20, 131—137, 141]. Ниже приведена сводка основных положений и обращено внимание на некоторые важные особенности, характерные для контроля точности результатов анализов.

Рассмотрим сначала контроль по альтернативному признаку. Известно, что выборочный контроль качества партий (например, деталей, анализов) возможен в вариантах, предусматривающих однократную, двукратную и многократную выборку (одноступенчатый, двуступенчатый, многоступенчатый контроль по ГОСТ 15895—70). При этом можно допустить число дефектных объектов, обнаруженных в выборке (приемочное число), равное нулю или больше нуля. Объем выборок может быть фиксированным и переменным, в последнем случае контроль является, соответственно, последовательным (следует отличать от последующего контроля) и контролем с корректируемым планом.

В варианте контроля по однократной выборке, при допустимом числе дефектных объектов (в нашем случае результатов анализа, погрешность которых больше допустимой), равном нулю, из партии в N объектов отбирают некоторую часть (n объектов). Если хотя бы один из n объектов по данным контроля окажется дефектным, то вся партия признается не соответствующей требованиям и бракуется, либо подвергается сплошному контролю с целью отделить годные объекты от дефектных. При допустимом числе дефектных объектов, не равном нулю, процедура принятия решений та же, но критерием служит наличие дефектных объектов в выборке в количестве, превышающем допустимое. Вместо допустимого числа дефектных объектов часто удобнее пользоваться их долей относительно числа объектов, составляющих выборку. Это позволяет оценить, с определенной вероятностью, и долю дефектных объектов в контролируемой генеральной совокупности. В варианте контроля с использованием двух и более выборок сначала отбирают одну выборку (n_1 объектов). Начало процедуры принятия решений такое же, как и в предыдущем случае, однако при превышении допустимого числа дефектных объектов партию не бракуют и не подвергают сплошному контролю, а проводят следующую выборку (n_2 объектов), реже — еще одну. Партию принимают, если сумма дефектных объектов во всех выборках не превышает суммы допустимых значений, в противном случае партию отвергают.

При использовании последовательного контроля число проверяемых объектов заранее не оговаривают: контроль продолжают до тех пор, пока не будет накоплено число данных, необходимое для суждения (с заданной вероятностью) о качестве партии.

Когда контроль трудоемок, дорог и в т. п. случаях, его целесообразно осуществлять как контроль с корректируемым планом: чем лучше (хуже) качество контролируемой партии, тем меньше (больше) выборка, направляемая на контроль. Возврат к использованию относительно меньшей выборки осуществляют после улучшения состояния контролируемого процесса.

Рассмотрение изложенной сводки с учетом специфики условий контроля точности результатов анализов дает основание полагать, что наиболее частым вариантом может быть контроль по

данным однократной выборки, при необходимости в сочетании с корректируемым (переменным) планом проверки. Соответствующие схемы действий достаточно хорошо разработаны и доведены до уровня стандарта [141]. Конкретизация положений, изложенных в работе [141], применительно к контролю точности результатов анализов по альтернативному признаку заключается в следующем.

1. Целесообразно принять план одноступенчатого контроля (однократная выборка).

2. Под уровнем входного качества [142] целесообразно понимать долю дефектных анализов (отягощенных погрешностями, превышающими допустимые) в партии, подвергаемой контролю.

3. Под приемочным уровнем качества [142] целесообразно понимать уровень входного качества, которому по плану контроля соответствует относительно низкая вероятность признать годную партию анализов неприемлемой.

Приемочный уровень качества следует выбирать как наибольшее допустимое (для потребителя результатов анализов) значение среднего уровня входного качества (средняя доля дефектных анализов в партиях, подвергаемых контролю [142]). Для выбора этого показателя служит табл. 1 в работе [142]. Обычно принимают вероятность α , характеризующую возможность ошибочно оценить при контроле годные анализы, как дефектные (риск аналитика, лаборатории, чьи данные контролируются, — ошибка первого рода), в пределах 0,01—0,07, часто — 0,05. Вероятность β , характеризующую возможность ошибочно пропустить дефектные анализы, как годные (риск потребителя результатов серийных анализов, — ошибка второго рода) должна быть назначена с учетом последствий пропуска дефектных анализов; обычно ее допускаемое значение не превосходит 0,05, в менее ответственных случаях — 0,1. При необходимости обосновать значения α и β это можно сделать, используя построение оперативных характеристик [141]. Положения [141], относящиеся к уровням контроля (нормальный, усиленный, облегченный), непосредственно применимы к контролю точности результатов анализов по альтернативному признаку.

Заключение о годности (или дефектности) каждого отдельного результата анализа основано на данных о различии $\Delta_{с-к}$ результатов серийного и контрольного анализов. Если имеются основания полагать, что контрольный анализ более точен, чем серийный, то значение $\Delta_{с-к}$ (в %) следует находить по формуле

$$\Delta_{с-к} = [\hat{c}_с - \hat{c}_к] / \hat{c}_к \cdot 100 \quad (12.1)$$

где $\hat{c}_с$ и $\hat{c}_к$ — результаты серийного и контрольного анализов, соответственно.

Если таких оснований нет, то значение $\Delta_{с-к}$ приходится вычислять по формуле

$$\Delta_{с-к} = \left[(\hat{c}_с - \hat{c}_к) / \frac{1}{2} (\hat{c}_с + \hat{c}_к) \right] 100\% \quad (12.2)$$

т. е. относительно арифметического среднего из сравниваемых результатов. В последнем случае фактически контролируют погрешность не проверяемого анализа, а результата сравнения двух величин, каждая из которых определена с примерно одинаковой точностью.

Заключение о годности (или дефектности) всей партии анализов, как отмечалось, зависит от приемочного числа k — контрольного норматива, равного максимальному числу дефектных единиц продукции (в нашем случае — анализов) в выборке, при котором контролируемая партия принимается [142]. Значение k можно рассчитать с учетом допустимого риска лаборатории, выполняющей серийные анализы, и тех, кто использует данные ее анализов, а также объема выборки (числа контрольных анализов, для условий обычного и жесткого контроля, см. например [134]). Сначала чаще всего применяют нормальный контроль, используя так называемое браковочное число, — контрольный норматив, равный минимальному числу дефектных единиц продукции в выборке, при котором контролируемая партия бракуется [142]. В рассматриваемом случае это число может быть принято равным $k+1$. Если по данным такого контроля партия проверяемых анализов признана непригодной, то ее и несколько последующих партий (поступивших из той же лаборатории или от того же аналитика, прибора) подвергают усиленному контролю — с меньшим приемочным числом (при малых выборках приемочные числа для обоих видов контроля могут совпадать). Такой контроль должен продолжаться до получения удовлетворительных данных для некоторого числа последующих партий (поступивших на контроль от данного исполнителя), обычно 5—10. Если эти партии характеризуются достаточно хорошим уровнем, возможен возврат к схеме нормального контроля. При устойчиво хорошем качестве проверяемых анализов возможен переход от нормального к облегченному контролю (более подробно это описано в литературе [141]).

Ориентировочное представление об объеме контрольной выборки, обеспечивающем приемлемый риск исполнителя анализов и потребителя их результатов, дает рис. 69.

Примером практического использования контроля по альтернативному признаку может служить первая из инструкций, изложенных в работе [143]. Она предназначена для того, чтобы судить об одной из составляющих общей погрешности результатов анализов, той, которая

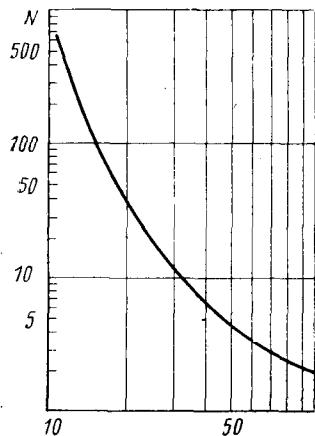


РИС. 69. Рекомендуемый объем (n) контрольной выборки при различном числе (N) анализов в проверяемой партии.

обусловлена различиями данных в сериях параллельных определений. Контроль осуществляют по доле дефектных определений, т. е. таких, различия между данными которых превышают допустимые. Проверяют работу исполнителя или лаборатории в целом за некоторый период.

Рассмотрим теперь контроль по количественному признаку. Пусть имеем партию результатов серийных анализов некоторого количества проб. В общем случае действительные содержания в каждой из проб различны. Разделим эту партию на части по результатам серийных анализов так, чтобы каждая часть включала интервал содержания, характеризующийся достаточно постоянной погрешностью (которая в общем случае изменяется при изменении определяемого содержания, см. гл. 9). В дальнейшем расчеты выполняют для каждого из таких интервалов отдельно. Контроль осуществляют по выборке объемом n проб из части всей партии, попадающей в данный интервал. Оцениванию подлежит значение $\bar{\Delta}_{c-k}$ — среднее значение различия между результатами серийных и контрольных анализов. Иногда каждый такой результат образуют, усредняя два отдельных, например результаты первого и повторного анализов в проверяемой лаборатории, то же — в контролирующей. В качестве повторных целесообразно использовать результаты анализа «шифрованных» проб.

Так как содержания определяемого компонента в разных пробах различны, то $\bar{\Delta}_{c-k}$ надо выразить в процентах относительно среднего содержания по интервалу. Если имеются основания полагать, что результаты контрольных анализов более точны, чем серийных, то в качестве оценки такого среднего содержания следует принять величину $\bar{c} = 1/n \sum_{i=1}^n \bar{c}_k$, тогда

$$\bar{\Delta}_{c-k} = \left\{ \left[\sum_{i=1}^n (\bar{c}_c - \bar{c}_k) \right] / n \bar{c}_k \right\} 100\% = \left\{ \left[\sum_{i=1}^n (\bar{c}_c - \bar{c}_k) \right] / \sum_{i=1}^n \bar{c}_k \right\} 100\% \quad (12.3)$$

Если подобных оснований нет, то в качестве оценки такого среднего содержания следует принять величину $\frac{1}{2} (\bar{c}_c - \bar{c}_k) =$

$= \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (\bar{c}_c - \bar{c}_k)$, тогда

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}_{c-k} &= \left[\sum_{i=1}^n (\bar{c}_c - \bar{c}_k) \left/ \frac{n}{2} (\bar{c}_c - \bar{c}_k) \right. \right] 100\% = \\ &= \left[\sum_{i=1}^n (\bar{c}_c - \bar{c}_k) \left/ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\bar{c}_c - \bar{c}_k) \right. \right] 100\% \end{aligned} \quad (12.4)$$

Часть партии проб, охватываемых данным интервалом содержания определяемого компонента, принимают, если

$$\bar{\Delta}_{c-k} / \sqrt{n} \leq \Delta_{c-k}^* \quad (12.5)$$

где $\Delta_{с-к}^*$ — некоторый принятый норматив (обоснование этой формулы см. [134, 143]).

Важно подчеркнуть, что приведенная схема позволяет судить, строго говоря, лишь о систематических различиях между двумя группами результатов (например контролирующей и проверяемой лабораторий). Трактовать существенные различия как следствие некорректности результатов проверяемой лаборатории (аналитика, прибора) можно только тогда, когда есть уверенность в достаточной правильности контрольного анализа. Последнее должно быть объективно подтверждено в каждом случае.

Примером практического использования контроля по количественному признаку может служить вторая инструкция из числа изложенных в работе [143]. Она предназначена для оценки правильности результатов серийных анализов по значениям систематических расхождений между результатами анализов, полученных в контролирующей и проверяемой лабораториях. По-видимому, с учетом трудности обеспечить получение достаточно правильных результатов контрольных анализов, рекомендуется: если установлены существенные систематические различия, то обе лаборатории, контролирующая и проверяемая, должны совместно приступить к выявлению причин, вызвавших систематическое расхождение, по взаимно согласованному плану [143].

Полезные указания по проведению контроля по количественному признаку содержатся в работе [144]. Следует лишь иметь в виду, что указание стандарта [144] о том, что измерение следует проводить измерительными средствами с ценой деления шкалы, не превышающей значения среднего квадратического отклонения контролируемого параметра (п. 1.1), относится лишь к «классическим» условиям, когда это отклонение существенно меньше поля допуска, нормирующего значение контролируемого параметра и выбор подходящего (по точности) средства измерения из нескольких возможен. В практике аналитического контроля это реализуется далеко не всегда (см. гл. 3).

Полезными являются также рекомендации по введению статистических методов контроля качества продукции [145].

12.4. АНАЛИЗ ДАННЫХ И ВЫРАБОТКА РЕШЕНИЙ

В разделе 12.1 было отмечено, что анализ данных необходим для того, чтобы оценить ситуацию и, при необходимости, выработать план ее улучшения. В известной мере анализ осуществляют и при текущем или последующем контроле. Однако это понятие чаще относят к получению обобщенных оценок, выявлению некоторых относительно более общих закономерностей.

Анализ данных может быть осуществлен до введения контроля точности (в том числе статистического), в процессе и после введения. В первом случае он может дать информацию, например об исходном уровне точности, во втором — о ее улучшении по мере

нарастания эффективности контроля и управления, в третьем — о сохранении достигнутого уровня. Известно [146], что управление затрудняется как недостатком, так и избыточностью информации. Поэтому важно определить применительно к деятельности элементарного звена аналитической службы оптимальные перечень и число данных, которые необходимы и достаточны (не избыточны) для принятия решения. В подобных случаях надо исследовать общую информационную структуру объекта управления, сначала — качественно (это дает возможность охарактеризовать рассматриваемую задачу, выделить существенное) и лишь затем перейти к количественным расчетам.

Итак, следует обсудить, что должно являться предметом анализа данных о реально обеспечиваемой точности результатов определений состава. Это обсуждение непосредственно смыкается с рассмотрением более общей задачи о том, что же следует контролировать, если надо обеспечить надлежащую точность результатов. Здесь нецелесообразно включать в обсуждение такие задачи, как, например, установление связи между значением погрешности результата и определяемым содержанием (или содержанием мешающего компонента) или выявление наиболее значимых источников погрешностей, подобные задачи решают известными приемами (регрессионный, дисперсионный анализ и др.). Представляется важным обсудить содержание задачи, которую можно сформулировать так. Пусть имеем действующее звено аналитической службы. Что надо оценивать, контролировать и подвергать статистическому и логико-профессиональному анализу, чтобы обеспечить ту точность, которая зафиксирована в нормативно-техническом документе?

Условность деления погрешностей на случайные и систематические, особенности их действия и оценивания неоднократно отмечались. Здесь уместно еще раз обратить внимание на то, что если имеем некоторую последовательность результатов анализов, то функция, описывающая их смещение относительно действительного содержания (например в процентах от этого содержания) является суперпозицией двух частных. Одна из этих частных функций описывает смещение, изменяющееся с относительно большой частотой (обычно не постоянной), другая частная функция описывает смещение, относительно медленно изменяющееся или даже постоянное (см. рис. 50, гл. 8). Если результат анализа выдается, как средний, по данным нескольких параллельных определений, то вид первой из указанных частных функций зависит от того, насколько близки между собой данные параллельных определений и есть ли в этих данных некоторая общая погрешность, — не та, которая характеризуется второй частной функцией (медленно изменяющаяся или постоянная), а относительно быстро изменяющаяся от одной небольшой группы средних результатов к другой. Смещение каждого среднего результата от действительного содержания определяемого компонента в порции вещества, ис-

пользованной для получения аналитического сигнала (его общая погрешность), в общем случае является следствием трех причин: различий данных параллельных определений, различий, изменяющихся от одной небольшой группы средних результатов к другой, различий, относительно медленно изменяющихся (или постоянных), характерных для результатов анализа серии проб в данных условиях (методика, условия ее реализации).

Пусть имеется один, и только один средний результат, и отсутствуют данные, позволяющие судить о его правильности (например данные воспроизведения стандартного образца). Здесь единственно, что можно оценивать, — это различие между данными параллельных определений. На этом и оценивание, и контроль, и анализ данных приходится заканчивать (что, конечно, — не лучшая ситуация).

Когда имеется несколько подобных средних результатов анализа одной и той же, однородной, пробы (например всей выполняют первый анализ и второй в виде шифрованной пробы), и нет сведений, позволяющих судить о правильности таких результатов, то при анализе данных целесообразно учитывать следующее. Если такие средние результаты существенно различаются, то это может быть следствием: 1) при относительно больших различиях между данными параллельных определений — недостаточной стабильности условий при переходе от первого к последующим параллельным определениям; 2) при близости данных параллельных определений — следствием недостаточной стабильности условий при переходе от выполнения первой серии параллельных определений к последующим; 3) того и другого. В подобной ситуации следует выяснить источник, определяющий различия средних результатов (например, путем дисперсионного анализа), а затем — причины, вызвавшие его появление. Если же средние результаты достаточно близки между собой, то остается открытым вопрос о наличии медленно изменяющегося (или постоянного) смещения. В последнем случае контроль правильности и анализ данных останутся неполноценными до тех пор, пока не будут применены средства и способы для доказательства правильности (см. разд. 11.3).

Строго говоря, следовало бы воздерживаться обсуждать относительно медленно изменяющееся или постоянное смещение, как единственный показатель правильности. Это справедливо лишь в случаях, когда такое смещение вносит доминирующую погрешность. В общем же, в погрешность каждого среднего результата вносят вклад и те ее составляющие, которые изменяются относительно более часто.

Таким образом, и для контроля и для анализа результатов определений химического состава необходимо иметь объективную информацию:

1. о близости данных параллельных определений (если результат выдается как итог двух или более таких определений), это достигается обработкой таких данных (в простейшем случае — их сравнением);

2. о стабильности результатов анализа (в общем случае — средних по данным нескольких параллельных определений), для этого достаточно повторно анализировать однородную пробу (лучше — как шифрованную), не обязательно дорогостоящий стандартный образец;

3. о смещении всей группы результатов относительно действительных значений содержания, для этого необходимы стандартные образцы или другие средства и способы аналогичного назначения.

Еще раз подчеркнем, что неточность отдельного результата анализа может быть, в принципе, следствием каждой из отмеченных причин. Поэтому все они должны быть предметом анализа данных и выработки управляющих решений.

В связи с проблемой анализа данных представляется необходимым обсудить еще два обстоятельства. Первое — о месте и ценности межлабораторного эксперимента, как источника информации для анализа данных, второе — о степени правильности, обеспечиваемой применением стандартных образцов и аналогичных им по назначению средств и способов.

Пусть имеем две лаборатории (изготовителя и потребителя), анализирующих одни и те же пробы. В каждой из этих лабораторий аналитический процесс статистически подконтролен, а правильность результатов контролируется использованием одних и тех же стандартных образцов. Пусть далее установлено, что среднее отличие результатов серийных анализов от действительных значений содержания в анализируемых пробах в каждой из этих лабораторий не превышает $\bar{\Delta}$ (в процентах относительно содержания), что удовлетворяет требованиям. Очевидно, что погрешность $\bar{\Delta}_\Sigma$ результата сравнения анализов в каждой лаборатории, характеризующая погрешностью, не превосходящей $\bar{\Delta}$ (для принятой доверительной вероятности), не превысит $\bar{\Delta}\sqrt{2}$ как погрешность разности двух величин. И до тех пор, пока остаются справедливыми исходные допущения (что может быть обосновано при наличии эффективной системы обеспечения точности в лабораториях изготовителя и потребителя), нет необходимости осуществить специальный межлабораторный эксперимент: возможные различия могут быть рассчитаны с учетом того, что $\bar{\Delta}_\Sigma \leq \bar{\Delta}\sqrt{2}$. Это можно подтвердить тривиальным примером: если возможны проверка и регулировка каждого экземпляра часов по сигналам точного времени, незачем сверять между собой показания разных экземпляров часов. В случаях же, когда аналитический процесс не подконтролен в достаточной степени, межлабораторный эксперимент (и ему аналогичные), конечно, является полезным и важным средством получения информации, необходимой для анализа данных и принятия решений.

Изложенное можно подтвердить тем, что в отраслях, характеризующихся достаточным уровнем реальной точности анализов,

например в черной металлургии, межлабораторные эксперименты применительно к контролю точности серийных анализов почти не практикуют. Когда же подобных условий нет, межлабораторные эксперименты выполняют чаще (хотя и не столь часто, как следовало бы). Межлабораторный эксперимент является ценным средством также при инспекционном контроле, анализе состояния измерений и в других случаях.

В связи с задачей о контроле и анализе различий данных, получаемых в разных условиях, укажем на частую ошибку, проникающую даже в нормативные документы. Пусть имеются средние результаты испытаний одной и той же пробы (проб), выполненных в двух лабораториях, \hat{c}_1 и \hat{c}_2 , соответственно. Рекомендуют принимать продукт [147] или считать согласованными результаты двух лабораторий [148], если $(\hat{c}_1 - \hat{c}_2) \leq \xi$ (использованы обозначения, применяемые нами), где $\xi_{\max} = t\sqrt{S_1^2 + S_2^2}$ (оценки S_1 и S_2 относятся к погрешностям значений \hat{c}_1 и \hat{c}_2 соответственно). Отсюда следует парадоксальный вывод: чтобы облегчить получение «согласованных» результатов, не обязательно уменьшать их разность $\hat{c}_1 - \hat{c}_2$ (что хлопотно и трудно), достаточно увеличить ξ_{\max} , что легко достигается увеличением S_1 и S_2 , т. е. путем ухудшения точности (!). Получается, что чем менее точны сравниваемые результаты, тем якобы больше оснований признать их согласованными. На самом же деле надо предварительно установить допустимое значение ξ_{\max} (и аналогичных критериев) и планировать эксперимент так, чтобы можно было определять с достаточной вероятностью вероятность выполнения ли условие $(\hat{c}_1 - \hat{c}_2) \leq \xi_{\max, s}$, где $\xi_{\max, s}$ — обоснованно нормированное значение ξ_{\max} . Когда же речь идет об использовании реально получаемых значений ξ_{\max} , то предметом оценивания, контроля, анализа должна быть не «согласованность значений \hat{c}_1 и \hat{c}_2 », а возможность утверждать, с принятой достоверностью, о наличии или отсутствии различий, той или иной величины, при реальных значениях погрешностей, формирующих ξ_{\max} . Ошибки, подобные отмеченной, довольно часто наблюдаются и при аттестации стандартных образцов.

Представляется также важным обсудить достижимую полноту устранения тех погрешностей, которые обычно контролируют с помощью стандартных образцов. Известно, что эта полнота во многом зависит от точности, с которой установлено содержание компонента в стандартном образце при его аттестации и от соответствия образца и проб (в аналитическом смысле, — по общей композиции, наличию мешающих компонентов и т. п.). В ряде случаев погрешность, вызванную недостаточной точностью установления содержания в стандартном образце, следует учитывать. Если такого учета нет, то полнота устранения погрешностей обеспечивается «с точностью до стандартного образца». Наилучшей ситуацией является та, когда указанная погрешность пренебрежи-

мо мала, к этому следует стремиться при планировании и выполнении аттестационных исследований стандартных образцов. Что касается погрешностей вследствие неполного соответствия стандартных образцов и проб, то их выявление и количественное оценивание являются трудной задачей. Решение ее возможно, если имеется информация о количественных, достаточно точно установленных показателях влияния тех или иных факторов (например разного содержания сопутствующих компонентов) на правильность результатов анализа. Недостаточная определенность подобной информации может иметь следствием появление погрешностей, существенно превышающих те, которые характеризуют правильность установления содержания при аттестации стандартного образца, и даже те, которые характеризуют возможности серийных анализов. Это относится к применению не только стандартных образцов, но и других средств и способов контроля правильности.

Изложенное показывает, что анализ данных и выработка решений в области управления реальной точностью количественных анализов не сводится к формальному применению расчетного аппарата математической статистики. В каждом конкретном случае надо решить, что контролировать и подвергать рассмотрению, как контролировать, какими критериями пользоваться для суждения о состоянии дел, что надо сделать для исправления неприемлемой ситуации. Все это, подчеркнем, требует сочетания способов получения объективной информации (в том числе, а иногда — преимущественно, с использованием математико-статистических представлений и аппарата) с глубокими профессиональными знаниями в области количественного анализа и смежных дисциплин.

12.5. КАЧЕСТВО РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИЙ. АТТЕСТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Кроме задач, относящихся к деятельности элементарного звена аналитической службы, существуют и такие, как оценивание качества работы некоторого множества звеньев (обычно — лабораторий) в целом. Данные, получаемые в результате такого оценивания, могут быть полезными руководству лаборатории и тем, кому оно непосредственно подчинено, а также органам, осуществляющим внешний надзор или контроль, а также сведения, как уровень точности — и потребителям продукции, анализируемой данной лабораторией. В последние годы находит возрастающее признание идея об официальном удостоверении надлежащего качества работы лабораторий путем их аттестации (эквивалентный термин на английском языке — accreditation). Определенный опыт аттестации лабораторий накоплен в США [149—152], хотя отмечается [151], что существующая система устарела, несовершенна, и ощущается необходимость в выработке некоторого единого подхода. Деятельность такого рода развивается и в СССР [153].

В числе основных факторов, которые определяют качество ра-

боты лаборатории, указывают уровень управления ею, средства, имеющиеся в лаборатории, квалификацию персонала, наличие эффективной системы контроля (обеспечения, доказательства) качества. Так, одна из авторитетных рекомендаций [149] предусматривает необходимость получения и анализа трех групп данных. К первой группе относится метрологическое обеспечение. Оно включает данные о программах поверки и градуирования (calibration programs), о стандартизации методов испытаний и измерений, а также терминологии, о связях применяемых физических средств и численных данных со средствами и данными более высокого уровня, о достоверности таких средств и данных, о регистрации, обработке и передаче результатов. Ко второй группе относится контроль качества испытаний. Он включает данные о контрольных пробах, методах анализа данных, регистрации обнаруженных различий, о программах обмена образцами с другими организациями. К третьей группе данных относится обеспечение качества испытаний. Она включает сведения о представительности проб, частоте периодических ревизий, их тщательности, о полноте информации, получаемой в результате ревизий.

Подход, изложенный в работе [153], относится не ко всей задаче, а к ее части — метрологической аттестации. Он предусматривает, что при такой аттестации должны быть приняты во внимание: соблюдение требований нормативно-технических документов, наличие необходимых средств измерения и условий для их эксплуатации, документов, определяющих порядок работы лаборатории, требований к квалификации персонала, помещениям и условиям работы. При необходимости предусмотрена проверка правильности результатов анализа путем использования шифрованных проб; могут быть привлечены данные предыдущих проверок и сведения о рекламациях. После аттестации предполагается периодический надзор со стороны метрологических органов.

Рассмотрение подобных рекомендаций не дает, к сожалению, оснований полагать, что методологические основы решения задачи об оценивании качества работы лабораторий, в том числе — для целей аттестации, можно считать сложившимися. В известной мере это можно объяснить относительной новизной задачи, ее сложностью в общем и наличием частных задач, отражающих специфику не только той или иной отрасли (подотрасли), но и характера общественного производства.

С позиций системного подхода, как отмечалось, целью деятельности лаборатории (или участка «приборного» контроля) является обеспечение потребителей ее продукцией — результатами анализов. Основные требования, выполнение которых характеризует качество работы лаборатории (участка), как и работы элементарного звена, — полнота данных анализов, оперативность их поступления, достоверность результатов. Все это, по-видимому, не вызывает возражений, и до этой стадии рассмотрение задачи протекает без осложнений. Однако как только в соответствии с методоло-

гией системного анализа, будет сделана попытка перейти к критериям (показателям), с помощью которых следует оценивать качество работы лаборатории (участка), возможности «очевидных» решений быстро исчерпываются. Это можно показать, сформулировав несколько наиболее существенных вопросов.

Достаточно ли оценивать состояние дел в лаборатории (для целей аттестации) только по наличию необходимых предпосылок (оснащенность аппаратурой, ее качество и состояние, квалификация персонала, наличие нормативно-технических документов, системы контроля и т. п.) или же надо учитывать и конечные результаты ее деятельности (например, долю результатов анализов, поступивших несвоевременно или признанных неверными)? Можно ли, а если можно, то как оценить качество работы лаборатории в целом, в условиях когда оно определяется не одним, а несколькими показателями, и когда выполняют, как правило, не один, а несколько (много) видов анализов, причем, каждый — в разном количестве и разной важности? Объективны ли подобные обобщенные оценки и стимулируют ли они улучшение деятельности лабораторий? Наконец, какова же схема действий, которую следует реализовать в столь непростой ситуации?

Ниже сделана попытка обсудить сущность этой проблемы.

Рассматривая первый из указанных вопросов, можно утверждать, что наличие предпосылок, подобных перечисленным в работах [149—153], конечно увеличивает вероятность хорошего качества работы лаборатории. Поэтому при аттестации необходимо проверить, имеются ли такие предпосылки. Однако ограничиваться этим было бы неправильным. Важнейшим критерием является конечный результат деятельности лаборатории: если она выполняет все требуемые определения с продолжительностью, не превышающей заданную (с производительностью, не меньшей заданной), и с достаточной точностью, и такое состояние подтверждается объективными данными, то это решающий вывод, позволяющий аттестовать качество работы лаборатории, как хорошее. Рекомендацию же ограничиться лишь проверкой предпосылок можно уподобить позиции некоего начальника пожарной команды, который утверждал, что на вверенном ему участке пожары не могут возникнуть, так как насосы в порядке, воды достаточно, персонал обучен и населению разъяснено, что с огнем надо обращаться осторожно. Важность учета конечных результатов этот начальник понял, когда его служебное положение пошатнулось вследствие все же возникшего, довольно крупного пожара.

Обеспечить объективный анализ качества работы лаборатории нелегко по многим причинам. По сущности задачи надо использовать не один, а несколько критериев, а также принять во внимание многообразие аналитических задач, решаемых лабораторией. Кроме того, различны последствия тех или иных несовершенств в деятельности лаборатории. В связи с этим важно обсудить методические аспекты решения задачи об аттестации лаборатории.

В общем случае, текущую деятельность лаборатории можно представить как работу некоторого множества элементарных звеньев (в виде своего рода многомерной матрицы):

Анализируемое вещество . . .	$S_1, S_2, \dots, S_i, \dots, S_n$
Определяемый компонент . . .	$K_1, K_2, \dots, K_i, \dots, K_n$
Интервал содержания определяемого компонента . . .	$D_1, D_2, \dots, D_i, \dots, D_n$
Методика	$M_1, M_2, \dots, M_i, \dots, M_n$
Аналитик (прибор)	$A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_n$

Каждое элементарное звено L_i (включающее компоненты S_i, K_i, D_i, M_i, A_i), из числа необходимых, например для управления некоторым технологическим процессом и контроля качества получаемого продукта, должно действовать (чем удовлетворяется требование R_1 полноты данных анализа) и при этом выдавать результаты анализов с необходимыми быстродействием или производительностью (чем удовлетворяется требование R_2 оперативности) и точностью (чем удовлетворяется требование R_3 достоверности данных, при наличии хорошей системы опробования).

Рассмотрим сначала наиболее простой вариант аттестации, когда в составе лабораторий действует только одно элементарное звено L_i . Если работа этого звена такова, что удовлетворяет всем трем требованиям, то ее можно аттестовать. Если же хотя бы одно из требований, например R_2 , не удовлетворяется, то... Однако, здесь надо выяснить: что значит «не удовлетворяется?» Продолжая рассмотрение, например применительно к требованию R_2 , можно предположить, что результаты всех анализов, выполняемых данным звеном, могут поступать с неприемлемо большим запаздыванием. В этом случае, по-видимому, имеются основания воздержаться от аттестации. Ну, а если доля таких запаздывающих результатов составляет лишь 1, 5 и 10%? Возникает необходимость определить приемлемую долю таких данных. Это требует объективного учета последствий (техничко-экономических и иных, например, связанных с обеспечением безаварийной работы технологического агрегата). В итоге должен быть выработан некоторый критерий: если реальная доля k запаздывающих результатов не превышает объективно допустимую k^* , то по данному показателю (оперативность) звено L_i может быть аттестовано. (При учете последствий полезны представления, развитые в гл. 2—6).

В общем случае, так как основных требований — три, условием возможности аттестовать данное звено является выполнение неравенств: $k_{i,1} \leq k_{i,1}^*$; $k_{i,2} \leq k_{i,2}^*$; $k_{i,3} \leq k_{i,3}^*$ (первый индекс в каждой их паре относится к звену, второй — к требованию).

Для лабораторно-системы из n элементарных звеньев, таким условием является выполнение неравенств

$$\begin{aligned} k_{i,1} &\leq k_{i,1}^* & (i = 1, 2, \dots, n) \\ k_{i,2} &\leq k_{i,2}^* & (i = 1, 2, \dots, n) \\ k_{i,3} &\leq k_{i,3}^* & (i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (12.6)$$

При этом значение каждого из критериев: $k_{i,1}^*, k_{i,2}^*, k_{i,3}^*$, для всех значений i , т. е. для каждого вида анализа, должно быть объективно обоснованно, не в общем, а с учетом важности каждого вида анализов. Чтобы обеспечить, по возможности, наибольшую объективность, необходимо, как отмечалось, всесторонний учет последствий той или иной ситуации. Важным условием такого учета, по опыту деятельности в области стандартизации, является совместная работа изготовителей и потребителей данного продукта. Этот же принцип должен быть реализован и при аттестации лабораторий.

Таким образом, аттестация лабораторий является многопараметрической и многокритериальной задачей (как и выбор методики, см. гл. 10). Вводить некоторый интегральный показатель качества работы лаборатории (своего рода квалиметрическую оценку) было бы неверным по причинам, подробно рассмотренным в гл. 10: низкое значение одного показателя, обусловленное невыполнением одного требования (например требования быстродействия), может быть компенсировано высоким значением показателя, связанного с другим требованием (например, с точностью); плохая работа одного элементарного звена может быть замаскирована хорошей работой других таких звеньев, и т. п. Неэффективность подобного подхода подтверждается практикой управления предприятиями. Им планируют не интегральный показатель и они отчитываются не по такому показателю, а по многим: выполнению плана по объему производства, номенклатуре продукции, ее себестоимости, доле изделий высшего качества и др.

Обобщая изложенное, можно утверждать, что объективная аттестация лаборатории возможна лишь при выполнении, по крайней мере, двух основных условий.

1. Применительно к каждой конкретной ситуации должна быть обоснованно назначена допустимая доля результатов каждого вида анализов (из числа выполняемых лабораторией), не удовлетворяющих каждому из объективно предъявляемых требований (а не только требованию точности).

2. Должна иметься объективная, притом не случайная, не эпизодическая, информация о реальном значении каждого из показателей, характеризующих работу каждого элементарного звена (см. разд. 12.1—12.4).

Без соблюдения этих условий подготовка к аттестации, сама аттестация и последующий инспекционный надзор (например со стороны органов метрологической службы) будут формальными.

Изложенное не должно рассматриваться как недооценка значения предпосылок, существенных для успешной работы аттестуемой лаборатории: наличия аттестованных методик, поверенной аппаратуры, квалифицированного персонала, средств и систем контроля правильности, учета и анализа данных. Однако представлялось важным обратить внимание на опасность недооценки конечных результатов, как решающего показателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гвишиани Д. М.* — Коммунист, 1978, № 11 (1147), с. 100.
2. *Шаевич А. Б.* Измерение и нормирование химического состава веществ. М., Изд-во стандартов, 1971.
3. *Шаевич А. Б.* — ЖАХ, 1979, т. 34, вып. 7, с. 1429.
4. *Садовский В. Н.* Основания общей теории систем. М., Наука, 1974.
5. Информационные системы в управлении производством/Под ред. Ю. П. Васильева. М., Прогресс, 1973.
6. *Глушков В. М.* Введение в АСУ. 2-е изд. Киев, Техника, 1974.
7. Большая советская энциклопедия. 3-е изд. М., Советская энциклопедия, 1973, т. 11, с. 552.
8. *Нарусбаев А. А.* Введение в теорию проектных решений. Л., Судостроение, 1976.
9. *Новожилов В. В.* Проблемы измерения затрат и результатов при оптимальном планировании. М., Экономика, 1967.
10. *Гличев А. В.* Экономическая эффективность сложных систем. М., Экономика, 1971.
11. *Консон А. С.* Экономические расчеты в приборостроении. Изд. 2-е перераб. и доп. М., Высшая школа, 1980.
12. *Райзберг Б. А., Голубков Е. П., Пекарский Л. С.* Системный подход в перспективном планировании. М., Экономика, 1975.
13. *Бескерский В. А., Попов Е. П.* Теория систем автоматического регулирования. М., Наука, 1972.
14. *Ицкович Э. Л.* Автоматика и телемеханика, 1961, т. 22, № 2, с. 216.
15. *Ицкович Э. Л.* Контроль производства с помощью вычислительных машин. М., Энергия, 1975.
16. *Корнев В. П., Сибилев А. П., Страдомский В. П., Белоусов А. П.* — В кн.: Гидрохимические материалы. Тр. Гидрохимического института (г. Новочеркасск). Л., Гидрометеониздат, 1976, с. 79.
17. *Шаевич А. Б., Соловьев В. М., Топалов Л. И.* — Зав. лаб., 1963, т. 29, № 8, с. 1019.
18. *Леонов В. В., Фирсанов В. А., Шаевич А. Б.* — Автотриетрия, 1974, № 5, с. 97.
19. *Шаевич А. Б.* — Измерительная техника, 1971, № 6, с. 15.
20. *Шор Я. Б.* Статистические методы анализа и контроля качества и надежности. М., Советское радио, 1962.
21. *Канаев В.* — Уральский рабочий, 1975, № 213 (18193), с. 2.
22. *Панева В. И., Шаевич А. Б., Степанов А. В.* — В кн.: Стандарты и качество в металлургической промышленности. Научные труды Вс. научно-иссл. ин-та стандартизации, вып. 9. М., 1971, с. 70.
23. *Шаевич А. Б., Очхикидзе Д. И.* Метрологическое обеспечение производства и потребления цемента. Обзорная информация, М., ВНИИ технической информации, классификации и кодирования, 1974.
24. *Шаевич А. Б., Силин А. В.* — Стандарты и качество, 1967, № 12, с. 5.
25. *Шаевич А. Б.* — Зав. лаб., 1961, т. 27, № 10, с. 1276.
26. *Маликов М. Ф.* Основы метрологии. М., Комитет мер и измерительных приборов, 1949.
27. *Шаевич А. Б.* — Зав. лаб., 1955, т. 21, № 3, с. 330.
28. *Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
29. *Шаевич Р. Б.* — Измерительная техника, 1972, № 7, с. 21.
30. *Шаевич Р. Б.* — В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький, Ин-т химии АН СССР, 1974, с. 133.
31. *Davies O. L.* — Technometrics, 1959, v. 1, p. 49.
32. *Шепель В. Т., Лукьянчиков И. А.* — В кн.: Испытания авиационных двигателей. М. Высшая школа, 1974, № 2, с. 63.
33. *Гринзайд Е. Л., Зильберштейн Х. И., Надеждина Л. С., Юфа Б. Я.* — ЖАХ, 1977, т. 32, вып. II, с. 2106.
34. *Бланк А. Б.* — ЖАХ, 1979, т. 34, вып. I, с. 5.
35. *Бланк А. Б.* — В кн.: Метрология (ежемесячное приложение к журналу «Измерительная техника») 1972, № 6, с. 37.
36. *Доерффель К.* Статистика в аналитической химии. Пер. с нем./под ред. В. В. Налимова. М., Мир, 1969.
37. *Янко Я.* Математико-статистические таблицы. Пер. с чешск./под ред. А. М. Длинна. М., Госстатиздат, 1961.
38. *Кендалл М. Дж., Стьюарт А.* Статистические выводы и связи. Пер. с англ./под ред. А. Н. Колмогорова. М., Наука, 1973.
39. *Гаазе — Рапопорт М. Г.* — В кн.: Автоматизация производства и промышленная электроника. М., Советская энциклопедия, 1964, т. 3, с. 158.
40. *Борель Э.* Вероятность и достоверность. Пер. с фр./под ред. Б. В. Гнеденко. 3-е изд. М., Физматгиз, 1969.
41. *Соловьев В. М., Шаевич А. Б.* — Стандартизация, 1960, № 10, с. 31.
42. *Демидович Б. П., Марон И. А.* Основы вычислительной математики. М., Наука, 1966.
43. Метрология (ежемесячное приложение к журналу «Измерительная техника»). Сб. 1972, № 6.
44. *Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В.* Курс теории вероятностей и математической статистики. М., Наука, 1965.
45. *Марков Н. Н.* Выбор измерительных средств для контроля цилиндрических зубчатых колес. М., Стандартиздат, 1960.
46. *Коротков В. П., Тайц Б. А.* Основы метрологии и точности механизмов приборов. М., Машгиз, 1961.
47. *Шаевич А. Б.* Методы оценки точности спектрального анализа. 2-е изд., М., Металлургиздат, 1964.
48. *Алексеев Р. И., Коровин Ю. И.* Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М., Атомиздат, 1972.
49. *Ландсберг Г. С.* — Зав. лаб., 1937, т. 6, № 6, с. 664.
50. *Дымов А. М.* — Зав. лаб., 1937, т. 6, № 6, с. 669.
51. *Ландсберг Г. С.* — В кн.: Труды всесоюзной конференции по аналитической химии. М. — Л., Изд. АН СССР, 1939, т. I, с. 89.
52. *Файнберг М. М.* — В кн.: Труды всесоюзной конференции по аналитической химии. М. — Л., Изд. АН СССР, 1939, т. I, с. 241.
53. *Дымов А. М.* — В кн.: Труды всесоюзной конференции по аналитической химии. М. — Л., Изд. АН СССР, 1939, т. I, с. 275.
54. *Шаевич А. Б.* — В кн.: Материалы XV конференции Европейской организации контроля качества. Сессия I. Стандартизация как основа улучшения качества продукции. М., Изд-во стандартов, 1972, с. 123.
55. *Симин А. И.* — Стандарты и качество, 1969, № 3, с. 27, № 8, с. 47, 1971, № 7, с. 16.
56. *Налимов В. В.* Теория эксперимента. М., Наука, 1971.
57. *Панева В. И., Петрова Г. И., Шаевич А. Б.* Метрологическая оценка проектов стандартов на материалы и методы их анализа. Обзорная информация. М., ВНИИ, технической информации, классификации и кодирования, 1974.
58. МИ 23—74. Методика экспертизы нормативов точности в проектах стандартов на сырье и материалы и на способы испытаний их химического состава и физико-химических свойств. Сопоставление нормативов и интерпретация результатов. М., Изд-во стандартов, 1975.
59. *Плинер Ю. Б., Свечникова Е. А., Огурцов В. М.* — ЖАХ, 1976, т. 31, вып. 4, с. 636.
60. *Рабинович С. Г.* Погрешности измерений. Л., Энергия, 1978.
61. В Комитете стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР. Хроника. Стандарты и качество, 1969, № 8, с. 87.
62. РДМУ 72—76. — Методические указания по проведению метрологической экспертизы проектов государственных стандартов. М., Изд-во стандартов, 1976.
63. *Панева В. И., Шаевич А. Б.* — Стандарты и качество, 1971, № 2, с. 10.
64. *Панева В. И. и др.* — Измерительная техника, 1976, № 4, с. 14.
65. *Малышков П. С., Пенязь И. В., Шаевич А. Б.* — Измерительная техника, 1976, № 5, с. 9.

66. *Шаевич А. Б.* — В кн.: Проблема повышения точности, правильности и чувствительности эмиссионного спектрального анализа. М. Изд-во Моск. дома научно-технической пропаганды, сборник 2, 1964, с. 47.
67. *Kaiser H.* — *Z. anal. Chem.*, 1966, v. 216, № 1, p. 80; *Pure and Appl. Chem.*, 1973, v. 34, № 1, p. 35.
68. *Камбулатов Н. И., Геншифт С. А., Налимов В. В., Пинес В. Г.* — *Зав. лаб.*, 1954, т. 20, № 3, с. 374.
69. *Плинер Ю. Л., Степин В. В., Устинова В. И.* Стандартные образцы металлургических материалов. М., Металлургия, 1976.
70. *Tukey J. U.* — *Annals of Mathematical Statistics*, 1962, v. 33, p. 1.
71. *Дымов А. М., Гусинская С. М., Корицкий В. Г., Шрейдер Ю. А.* — *Зав. лаб.*, 1955, т. 21, № 4, с. 504.
72. *Геншифт С. А., Налимов В. В., Пинес В. Г.* — *Зав. лаб.*, 1955, т. 21, № 7, с. 877.
73. *Гусинская С. А.* — Научные доклады высшей школы. Металлургия, 1959, № 2, с. 256.
74. *Шаевич А. Б.* — *Измерительная техника*, 1965, № 10, с. 31.
75. *Плинер Ю. Л. и др.* — *ЖАХ*, 1977, т. 22, вып. 5, с. 865.
76. *Краснов Д. А.* Теоретические основы и расчетные формулы для определения веса проб. М., Недра, 1969.
77. *Tompson J. G., Vacher H. C., Bright H. A.* — *Journ. of Research of the National Bureau of Standards*, 1937, v. 18, March, p. 259.
78. *Поляков А. Ю.* — *Зав. лаб.*, 1953, т. 19, № 5, с. 510.
79. *Pouget J. P.* — *Publ. groupement avancement methodes spectrogr.*, 1954, Apr. — June. Paris.
80. *Fischer W., Tabaczek J., Zimmerman R.* — *Neue Hütte*, 1970, Bd. 15, № 7.
81. *Püshel R.* — *Microchimica Acta*, 1968, № 6, p. 782.
82. *Schwarz-Bergkampff E.* — *Z. anal. Chem.*, 1966, 221, p. 143.
83. *Woodruff J. I., Thomas A. H.* — *Appl. Spectroscopy*, 1962, v. 16, № 2, p. 29.
84. *Базанова Л. А., Штутман М. Н., Плинер Ю. Л. и др.* — В кн.: Стандартные образцы в черной металлургии. Сб. № 1. М., Металлургия, 1972, с. 46.
85. *Дусье С. Ю., Жигайлова Н. Т., Маньковецкая С. Е. и др.* — В кн.: Метрология (ежемесячное приложение к журналу «Измерительная техника»), 1973, № 8, с. 3.
86. *Дусье С. В., Маньковецкая С. Е., Панева В. И. и др.* — В кн.: Получение и анализ веществ особой чистоты. Горький, Ин-т химии АН СССР, 1974.
87. *Lewis L. L.* — *ASTM Standardisation News*, 1976, September, v. 4, № 9.
88. *Шаевич А. Б.* — *ЖАХ*, 1954, т. 9, вып. 6, с. 373.
89. *Galanzka J., Lobsowski J.* — *Chemia analityczna (польск)*, 1964, № 9, p. 555.
90. *Robinson J. Z., Lott P. F.* — *Canadian Spectroscopy*, 1971, v. 16, № 2, p. 24.
91. *Cook G. B., Crespi M. B. A.* — *Talanta*, 1963, v. 10, p. 917.
92. *Schindler R.* — *Z. angew. Geol.*, 1966, v. 12, № 4, p. 188.
93. *Grassman H.* — *Z. angew. Geol.*, 1966, v. 12, № 7, p. 368.
94. *Bowen H. H. M.* — *Advance Activ. Anal.*, 1969, № 1, p. 101.
95. *Захарова Э. Н., Панева В. И., Сараджев Л. В. и др.* — В кн.: Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП, 1974, вып. 29, с. 94.
96. *Duncan A. J.* — *Journ. of Association of Official Agrocultural Chemists*, 1960, v. 43, № 4, p. 831.
97. *French K. H. V.* — *Journ. of Chromatography*, 1972, v. 67, p. 237.
98. *Шаевич А. Б.* — *Водные ресурсы*, 1979, № 5, с. 118.
99. *Шаевич А. Б., Амузина Х. М.* — *Гигиена и санитария*, 1979, № 3, с. 50.
100. *Лейте В.* — Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. Пер. с нем. М., Химия, 1976.
101. *Черкинский С. Н.* — Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. 4-е изд., переработанное и дополненное. М., Стройиздат, 1971.
102. *McFarren E. F. e. a.* — *Analyt. Chem.*, 1970, v. 42, № 3, p. 358.
103. *Plesch R., Tölg G.* — *Umwelt*, 1976, № 3, S. 183.
104. *Stevenson C. D.* — *Chemistry Division, Department of Scientific and Industrial Res. Report No C. D. 2206*, 1975, Okt., Lower Hutt, New Zealand.
105. *Ward P. S.* — *Journ. Water Pollution Control Feder.*, 1976, v. 48, № 8, p. 1876.
106. *Смагунова А. Н. и др.* — *ЖАХ*, 1979, т. 34, вып. 2, с. 388.
107. *Berlin A., Price A. M., Bromberg S. M.* — In: *International Conference on Environmental Sensing and Assessment. Las Vegas, Nevada*, 1975, v. 2, p. 36.
108. *Шаевич А. Б.* — Государственная служба стандартных справочных данных, 1976, № 3, с. 12.
109. *Райский С. М.* — *Зав. лаб.*, 1939, т. 8, № 1, с. 124; 1964, т. 30, № 2, с. 245; 1965, т. 31, № 7, с. 851.
110. *Руководство по аналитической химии.* Пер. с нем./под ред. Ю. А. Клячко. М., Мир, 1975.
111. *Пиккеринг У. Ф.* Современная аналитическая химия. Пер. с нем. М., Химия, 1977.
112. *Шаевич А. Б., Шубина С. Б.* — В кн.: Автоматический контроль и методы электрических измерений. Новосибирск, Изд-во Сиб. отделения АН СССР, 1962, с. 352.
113. *Александров Е. А.* Основы теории эвристических решений. М., Советское радио, 1975.
114. *Шор Я. Б.* Методы комплексной оценки качества продукции. М., Знание, 1971.
115. *Львов Д. С.* Экономика качества продукции. М., Экономика, 1972.
116. *Kaiser H.* — In: *Proceedings of XIV Colloquium Spectroscopicum Internationale. Debrecen, Hungary*, 1967, v. 1, p. 77; *Spectrochimica Acta*, 1978, B 33, № 9, с. 551.
117. *Doerffel K., Hildebrand W.* — *Wiss. Zeit. TH. für Chemie Leina — Merseburg*, 1969, Bd. 11, S. 30.
118. *Eckschlager K.* Errors, Measurements and Results in Chemical Analysis. Van Nostrand Reinold Co London, 1969.
119. *Топалов Л. И., Шаевич А. Б., Шубина С. П.* Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск, Металлургия, 1962.
120. *Eisenhardt Ch.* — *Journ. of Res. of National Bureau of Standards — C. Engineering and Instrumentation*, 1962, v. 67, № 2, p. 161.
121. *Шаевич А. Б.* — В кн.: Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения производства и потребления материалов. Труды метрологических ин-тов СССР. Л-д. ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 175 (235), с. 4.
122. ГОСТ 16 233—70. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Термины и определения.
123. *Коллеров Д. К.* — В кн.: Исследования в области физико-химических измерений. Труды метрологических институтов СССР. М. — Л. Стандартгиз, 1968, вып. 68 (128), с. 5.
124. *Yoshimari T.* — В кн.: 2nd National Confer. on Anal. Chemistry. Golden Sands — Varna, 1976, p. 1.
125. *Kaiser R.* — *Z. anal. Chem.*, 1971, v. 256, № 1, p. 1.
126. *Зайдель А. Н. и др.* Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л. — М. Физматгиз, 1960.
127. *Browgone P. M., Gowenlock A. H.* — *Z. anal. Chem.*, 1968, v. 243, p. 811.
128. *Larsen J. L.* — *Anal. Chemistry*, 1973, v. 45, № 8, p. 1511.
129. *Бовин В. П. и др.* — *Атомная энергия*, 1975, т. 38, вып. 5, с. 283.
130. *Свентицкий Н. С., Таганов К. И.* — В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Львов, изд. Львовск. ун-та, 1958, т. II, с. 209.
131. *Хальд А.* Математическая статистика с техническими приложениями. Пер. с англ. М., Иностранная литература, 1956.
132. *Ковден Д.* Статистические методы контроля качества/Под ред. Б. Р. Левина. М., Физматгиз, 1961.
133. *Шиндовский Э. Шюрц О.* Статистические методы контроля производства. Пер. с нем./Под ред. А. М. Длинна. М., Изд-во Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1969.
134. *Шторм Р.* Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества. Пер. с нем./Под ред. Н. С. Райбмана. М., Мир, 1970.

135. *Козлов С. Н. и др.* — В кн.: Надежность и контроль качества (ежемесячное приложение к журналу «Стандарты и качество»), М., 1974, № 3, с. 22.
136. *Каплен Р. Г.* — Практическое введение в управление качеством. Пер. с англ. М., Издательство стандартов, 1976.
137. *Лили Х. и др.* Контроль — гарантия качества. М., Изд-во стандартов, 1969.
138. *Гостев В. И.* Статистический контроль качества продукции. М., Машиностроение, 1965.
139. ГОСТ 16 504—70. Качество продукции. Контроль и испытания. Термины и определения.
140. *Бурдун Г. Д.* Регулирование качества продукции средствами активного контроля. М., Изд-во стандартов, 1973.
141. ГОСТ 18 242—70. Качество продукции. Статистический приемочный контроль по альтернативному признаку. Одноступенчатые и двухступенчатые корректируемые планы контроля.
142. ГОСТ 15 895—70. Качество продукции. Статистические методы управления качеством. Термины.
143. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания № 9. Научный совет по аналитическим методам. М., Всесоюзный НИИ минерального сырья, 1975.
144. ГОСТ 20 736—75. Качество продукции. Статистический приемочный контроль по количественному признаку при нормальном распределении контролируемого параметра.
145. Методика организации внедрения статистических методов контроля качества продукции на промышленном предприятии. М., Изд-во стандартов, 1977.
146. *Григорьев В. М.* Эксперты в системе управления общественным производством. М., Мысль, 1976.
147. BS 4306 : 1968. Recommendations for the application of precision data to specifications for petroleum products. British Standard Institutions, London, 1968.
148. МИ 134—77. Методика проведения метрологической экспертизы методов, включенных в комплексы квалификационной оценки топлив, масел, смазок и спецжидкостей. М., Изд-во стандартов, 1978.
149. ASTM Designation E 548. Standard recommended practice for generic criteria for use in the evaluation of testing and/or inspection agencies.
150. *Maher A. M.* — ASTM Standardisation News, March, 1976, v. 4, № 3, p. 8.
151. *Wening R. J.* — ASTM Standardisation News, March, 1976, v. 4, № 3, p. 11.
152. U. S. Department of Commerce. National voluntary laboratory accreditation program — proposed procedures. — ASTM Standardisation News, March, 1976, v. 4, № 3, p. 31.
153. *Винник В. И. и др.* Измерительная техника, 1978, № 10, с. 3.

Арон Борисович Шаевич

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СЛУЖБА КАК СИСТЕМА

*Редактор В. Л. АБРАМОВА
Художник А. Я. МИХАЙЛОВ
Художественный редактор Н. В. НОСОВ
Технический редактор Л. Н. БОГДАНОВА
Корректор И. В. ЗАЙЦЕВА*

ИБ № 844

Сдано в наб. 19.11.80. Подп. в печ. 23.02.81. Т. 04861. Формат бумаги 60X90^{1/16}.
Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16,5. Усл. кр.—
отт. 16,5. Уч.-изд. л. 18,41.

Тираж 9000 экз. Заказ 1060. Цена 1 р. 70 к. Изд. № 1724.

Ордена «Знак почета» издательство «Химия», 107076. Москва, Стромынка 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.