

**Внутренний  
контроль качества  
результатов КХА**

**Цель проведения внутреннего контроля качества результатов анализа:**

- ✓ **обеспечение заданной точности результатов текущего анализа**
- ✓ **подтверждение технической компетентности лабораторией.**

**МИ 2335-2003. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа**

**РМГ 76-2004. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа**

**Показатели качества результатов анализа при внедрении процедуры внутреннего контроля устанавливают расчетным способом:**

$$\Delta_{\text{л}} = 0,84\Delta;$$

$$R_{\text{л}} = 0,84 R$$

**Внутренний контроль проводят путем контрольных измерений.**

**Внутренний контроль показателей качества результатов КХА включает следующие виды контроля:**

- предупредительный (т.е. проверка соблюдения процедуры проведения анализа);**
- оперативный контроль;**
- статистический (контроль стабильности показателей точности результатов КХА).**

# 1. Предупредительный контроль

**Цель предупредительного контроля - обеспечение соответствия выполнения алгоритма проведения измерений всем требованиям, которые регламентирует данная методика:**

- ✓ **соответствие используемых средств измерений (СИ), вспомогательного оборудования, посуды, реактивов, материалов;**
- ✓ **техническое состояние СИ (наличие свидетельств о поверке);**

- ✓ **соблюдение требований техники безопасности;**
- ✓ **соответствие последовательности и правильности выполнения всех предусмотренных операций;**
- ✓ **правильность расчетов и обозначения размерностей физико-химических величин;**
- ✓ **квалификацию и гарантийный срок хранения реактивов;**
- ✓ **соблюдение техники лабораторных работ;**
- ✓ **число проводимых параллельных измерений;**
- ✓ **чистоту посуды;**
- ✓ **качество используемой дистиллированной**

## **2. Оперативный контроль процедуры анализа**

**Цель оперативного контроля - оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.**

**Оперативный контроль проводят:**

- ✓ при внедрении новой методики;**
- ✓ при изменении факторов, влияющих на стабильность анализа (смена реактивов, ремонт оборудования и т. д.);**
- ✓ при расхождении в результатах единичных анализов.**

## Способы реализации процедуры оперативного контроля

- применением образцов для контроля (ОК),
- метода добавок,
- метода разбавления,
- метода добавок совместно с методом разбавления.

Во всех методах результат контрольной процедуры ( $K_k$ ) сравнивают с нормативов контроля ( $K$ ).

При выполнении условия:

$$|K_k| \leq K, \quad (1)$$

процедуру анализа признают  
удовлетворительной.



# Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением ОК

**1. Используют ОК, значение аттестованной погрешности которого не более 1/3 от характеристики погрешности, установленной методикой.**

**2. Сравнивают результат контрольного измерения ОК ( $\bar{X}$ ) с аттестованным значением ОК ( $C$ ) и рассчитывают результат контрольной процедуры:**

$$K_k = \bar{X} - C \quad (2)$$

**3. Сравнивают результат контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K$ :**

$$K = \Delta_{\text{л}}, \quad (3)$$

**где  $\Delta_{\text{л}}$  - характеристика погрешности результатов анализа, установленная при реализации методики в лаборатории и закрепленная протоколом**

**Если указана относительная погрешность результатов анализа  $\delta$ , %, тогда**

$$\Delta = C \cdot (\delta/100) \quad (4)$$

# Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок

**Результаты контрольного измерения:**

- ✓ **содержание определяемого компонента в рабочей пробе  $\bar{X}$ ;**
- ✓ **содержание определяемого компонента  $\bar{X}'$  в рабочей пробе с известной добавкой  $C_D$ .**

**Значение добавки  $C_D$  должно удовлетворять**

**условию:**

$$C_D > \Delta_{\bar{X}} + \Delta_{\bar{X}+C_D} \quad (5)$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \Delta_{\bar{X}+C_D}$  – значение характеристик погрешности

результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и расчетному значению в рабочей пробе с добавкой, соответственно.

**В случае, когда задана относительная погрешность  $\delta$ , это неравенство принимает вид**

$$\frac{C_D}{\bar{X}} > \frac{2\delta}{1 - \delta} \quad (6)$$

**Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле**

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_D \quad (7)$$

**Норматив контроля рассчитывают по формуле**

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + \Delta_{\bar{X}'}^2} \quad (8)$$

**Если**

$$\Delta_{\bar{X}'} = \Delta_{\bar{X}} = \Delta_L,$$

$$\text{то } K = \Delta_L \sqrt{2} = 1,41\Delta_L \quad (8a)$$

# Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода разбавления

**Результаты контрольного измерения:**

- ✓ содержание определяемого компонента в рабочей пробе -  $\bar{X}$  ;
- ✓ содержание определяемого компонента в рабочей пробе, разбавленной в  $n$  раз -  $\bar{X}^*$ .

**Значение коэффициента разбавления должно**

**удовлетворять условию**

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{n} > \Delta_{\bar{X}} + \frac{\Delta_{\bar{X}}}{n} \quad (9)$$

где  $\Delta_{\bar{X}}$ ,  $\frac{\Delta_{\bar{X}}}{n}$  - погрешности результатов анализа,

соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и расчетному значению в разбавленной пробе соответственно

**В случае, когда задана относительная погрешность  $\delta$ , это неравенство (9) принимает вид**

$$n > \frac{1 + \delta}{1 - \delta} \quad (10)$$

**Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле**

$$K_k = n\bar{X}^* - \bar{X} \quad (11)$$

**Норматив контроля рассчитывают по формуле**

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + (n\Delta_{\bar{X}^*})^2} \quad (12)$$

# Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением метода добавок совместно с методом разбавления

## Результаты контрольного измерения:

- ✓ содержание определяемого компонента в рабочей пробе -  $\bar{X}$  ;
- ✓ содержание определяемого компонента в рабочей пробе, разбавленной в  $n$  раз -  $\bar{X}'$  ;
- ✓ содержание определяемого компонента в рабочей пробе, разбавленной в  $n$  раз с введенной добавкой  $C_d$  -  $\bar{X}^*$

**Значение коэффициента разбавления должно удовлетворять условию**

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{n} > \Delta_{\bar{X}} + \frac{\Delta_{\bar{X}}}{n} \quad (13)$$

где  $\Delta_{\bar{X}}, \frac{\Delta_{\bar{X}}}{n}$  - значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие содержанию определяемого компонента в рабочей пробе и расчетному значению в разбавленной пробе, соответственно.

**Значение добавки  $C_d$  должно удовлетворять условию**

$$C_d > \Delta_{\bar{X}/n} + \Delta_{\bar{X}/n+C_d} \quad (14)$$

где  $\Delta_{\bar{X}/n} + \Delta_{\bar{X}/n+C_d}$  - значение характеристик погрешности результатов анализа, соответствующие расчетному содержанию определяемого компонента в разбавленной пробе и расчетному значению в разбавленной пробе с добавкой, соответственно



**В случае, когда задана относительная погрешность  $\delta$ , эти неравенства принимают вид**

$$\mathbf{n} = \frac{1 + \delta}{1 - \delta}; \quad \frac{C_D}{\bar{X}/n} > \frac{2\delta}{1 - \delta} \quad (15)$$

**Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле**

$$\begin{aligned} K_k &= (n\bar{X}' - \bar{X}) + (\bar{X}^* - \bar{X}' - C_D) = \\ &= \bar{X}^* + (n - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_D \end{aligned} \quad (16)$$

**Норматив контроля рассчитывают по формуле**

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}}^2 + (n - 1)\Delta_{\bar{X}'}^2 + \Delta_{\bar{X}^*}^2} \quad (17)$$

**Пример 1.** Для методики с установленным значением относительной погрешности результата анализа  $\delta = 10\%$ , проводят оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок. Результат анализа рабочей пробы  $\bar{X} = 1,0$ . Результат анализа рабочей пробы с добавкой  $C_d = 1,0$   $\bar{X}' = 2,2$ .

**Можно ли признать процедуру анализа удовлетворительной?**

## **Решение**

**Результат контроля рассчитывают по формуле (7):**

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_D = 0,2;$$

**норматив контроля – по формуле (8)**

$$K = \sqrt{\left(\frac{\delta}{100} \bar{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{100} \bar{X}'\right)^2} = 0,24$$

**$|K_k| < K$ , поэтому результат контроля следует считать удовлетворительным**

**Пример 2. Для методики с установленным значением относительной погрешности результата анализа  $\delta = 15\%$ , проводят оперативный контроль процедуры анализа с применением метода разбавления. Результат анализа рабочей пробы  $\bar{X} = 2,0$ .**

**Результат анализа рабочей пробы, разбавленной в 2 раза,  $\bar{X}^* = 1,2$ .**

**Можно ли признать процедуру анализа удовлетворительной?**

## Решение

Результат контроля рассчитывают по формуле (11)

$$K_k = n\bar{X}^* - \bar{X} = 0,4;$$

норматив контроля – по формуле (12)

$$K = \sqrt{\left(\frac{\delta}{100}\bar{X}\right)^2 + \left(n\frac{\delta}{100}\bar{X}^*\right)^2} = 0,47,$$

$|K_k| < K$ , поэтому результат контроля следует считать удовлетворительным

**Пример 3.** Для методики с установленным значением относительной погрешности результата анализа  $\delta = 10\%$ , проводят оперативный контроль процедуры анализа с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Результат анализа рабочей пробы равен  $\bar{X} = 2,0$ .

Результат анализа рабочей пробы, разбавленной в 2 раза,  $\bar{X}^* = 1,1$

Результат анализа рабочей пробы, разбавленной в 2 раза, с добавкой  $C_d = 1,0$   $\bar{X}' = 2,2$ .

Можно ли признать процедуру анализа удовлетворительной?

## Решение

Результат контроля рассчитывают по формуле (16)

$$K_k = \bar{X}^* + (n - 1)\bar{X}' - \bar{X} - C_D = 0,3,$$

норматив контроля – по формуле (17)

$$K = \sqrt{\left(\frac{\delta}{100}\bar{X}\right)^2 + (n - 1)\left(\frac{\delta}{100}\bar{X}'\right)^2 + \left(\frac{\delta}{100}\bar{X}^*\right)^2} \\ = 0,32.$$

$|K_k| < K$ , поэтому результат контроля следует считать удовлетворительным

## **2. Контроль стабильности результатов анализа**

**Цель контроля стабильности результатов анализа - подтверждение лабораторией своей компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов и оценка деятельности лаборатории в целом**

**Виды контроля стабильности:**

- ✓ использование контрольных карт;**
- ✓ периодическая проверка;**
- ✓ расчет метрологических характеристик и сравнение их с установленными;**
- ✓ выборочный статистический контроль.**



# *Контроль стабильности с использованием контрольных карт*

**Для контроля стабильности результатов анализа используют графический метод – контрольные карты Шухарта**

**Контроль стабильности графическим методом проводят для поддержания на требуемом уровне:**

- ❖ **погрешности результатов анализа;**
- ❖ **внутрилабораторной прецизионности;**
- ❖ **повторяемости результатов анализа.**

**Использование контрольных карт позволяет наглядно представить динамику изменения показателей качества результатов анализа в целях установления причин и оперативного управления качеством анализа.**

**Применение контрольных карт Шухарта основано на сопоставлении результатов контрольных процедур с установленными нормативами контроля:**

- пределами действия (устанавливаемыми для доверительной вероятности  $P = 0,997$ )***
- пределами предупреждения (для  $P = 0,95$ ).***

**Порядок построения контрольных карт Шухарта для каждого контролируемого показателя качества**

- 1. Устанавливают число контрольных процедур и временной диапазон проведения контроля**
- 2. Выбирают способ проведения контроля;**
- 3. Рассчитывают и наносят на карту значения средней линии, предела предупреждения и предела действия**
- 4. Рассчитывают результаты контроля и наносят на карту.**

# *Контроль погрешности*

## *с применением образцов для контроля*

- **Результат контроля**

$$K_k = \bar{X} - C, \quad (18)$$

где  $\bar{X}$  - результат контрольного измерения,  
C - аттестованное значение определяемого показателя  
в образце для контроля

- **Средняя линия определяется значением  $K_0 = 0$ ,**

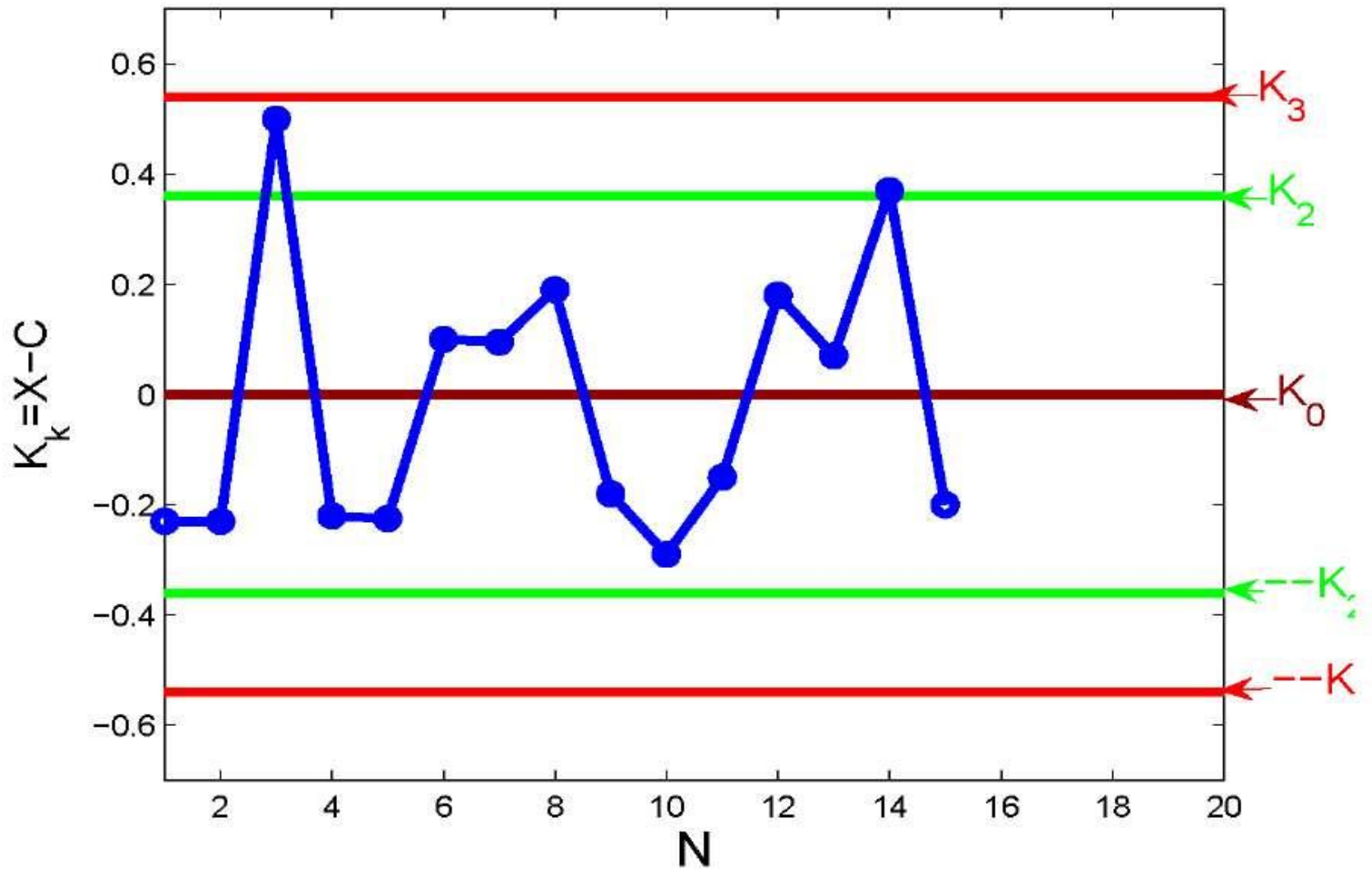
- **Пределы предупреждения равны**

$$K_{2,В} = K_2 = 2\sigma(\Delta_{л}) = \Delta_{л}, \quad K_{2,Н} = -K_2,$$

где  $\pm \Delta_{л}$  – абсолютная погрешность результатов  
анализа;

- **Пределы действия равны**

$$K_{3В} = K_3 = 3\sigma(\Delta_{л}) = 1,5\Delta_{л} = 1,5K_2, \quad K_{3Н} = -K_3.$$



Контрольная карта Шухарта для контроля погрешности:

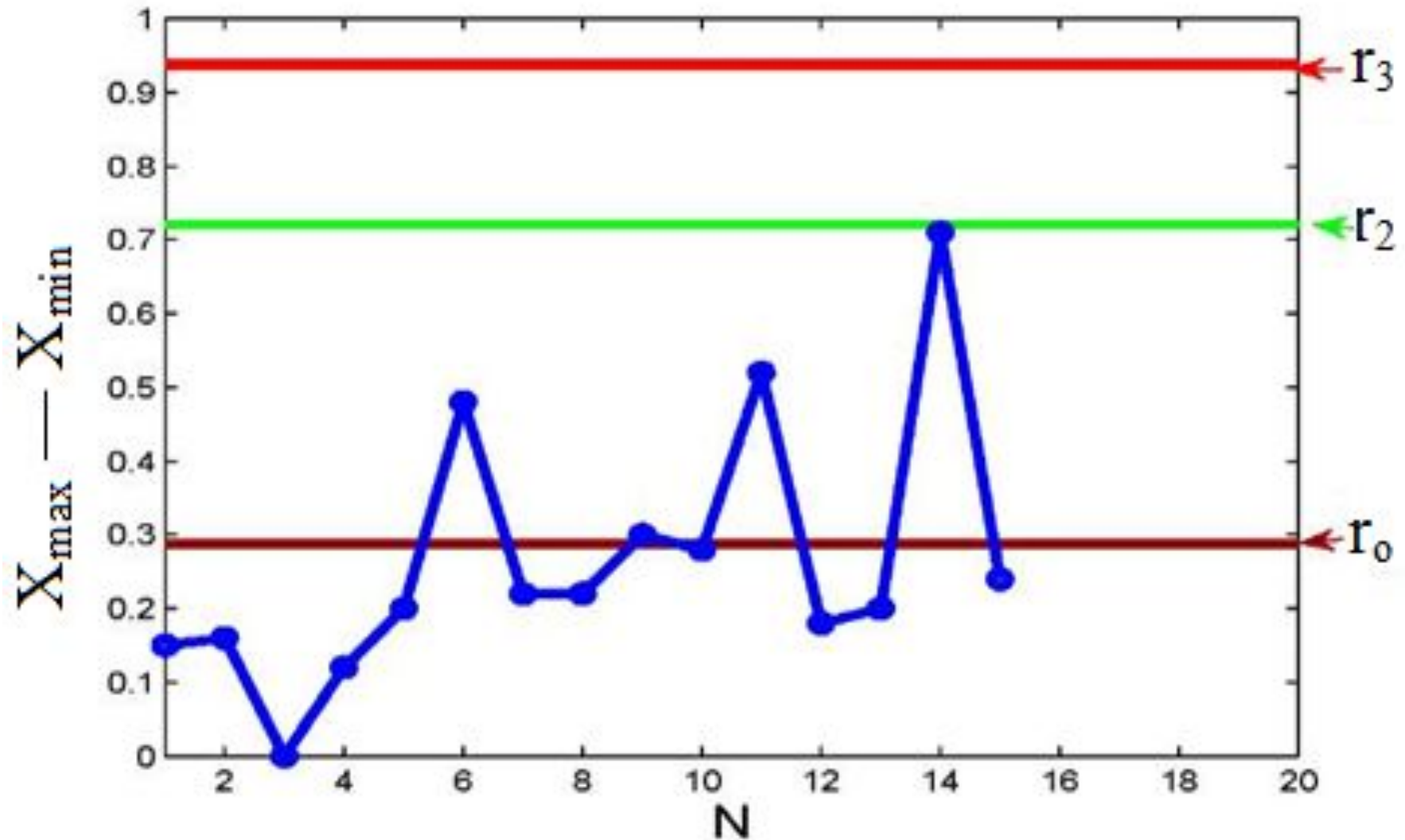
$K_0$  - средняя линия;  $K_2$  - предел предупреждения,

$K_3$  - предел действия

# Контроль повторяемости

При двух контрольных определений  
результатом контроля является:

- величина  $r_k = X_{max} - X_{min}$ ;
- средняя линия  $r_0 = 1,128\sigma_r$ ;
- предел предупреждения  $r_2 = 2,834\sigma_r$ ;
- предел действия  $r_3 = 3,686\sigma_r$



Контрольная карта Шухарта для контроля повторяемости:

$r_0$  – средняя линия;  $r_2$  – предел предупреждения;

$r_3$  – предел действия

# *Контроль внутрилабораторной воспроизводимости*

**Результат контроля при двух контрольных определениях:**

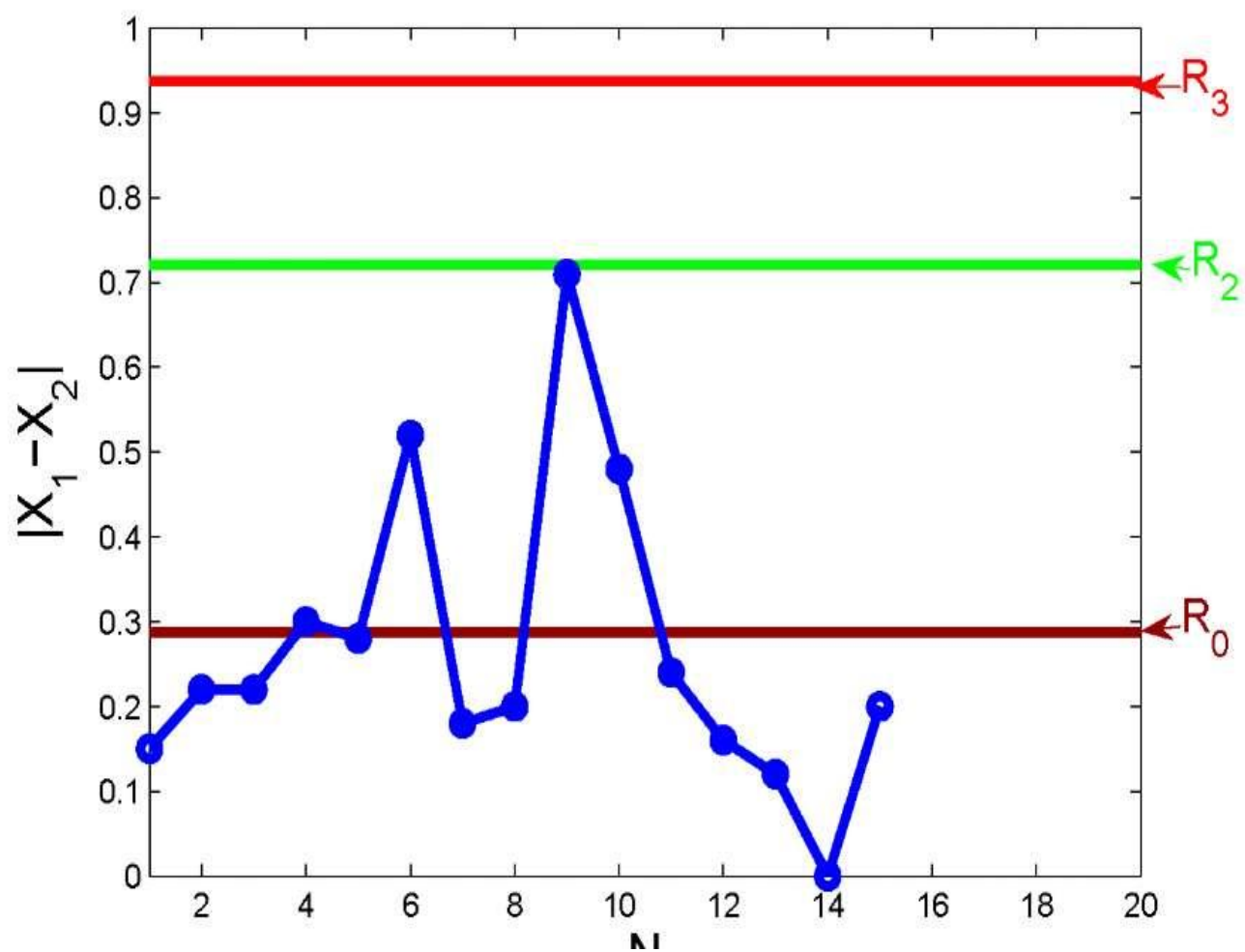
- ✓ величина  $R_k = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2|$ ,  
где  $\bar{X}_1, \bar{X}_2$  - результаты контрольного измерения;
- ✓ средняя линия определяется значением

$$R_0 = 1,128\sigma_{RЛ},$$

где  $\sigma_{RЛ}$  - стандартное отклонение  
внутрилабораторной воспроизводимости;

- ✓ предел предупреждения  $R_2 = 2,834 \sigma_{RЛ}$ ;
- ✓ предел действия  $R_3 = 3,686 \sigma_{RЛ}$ .



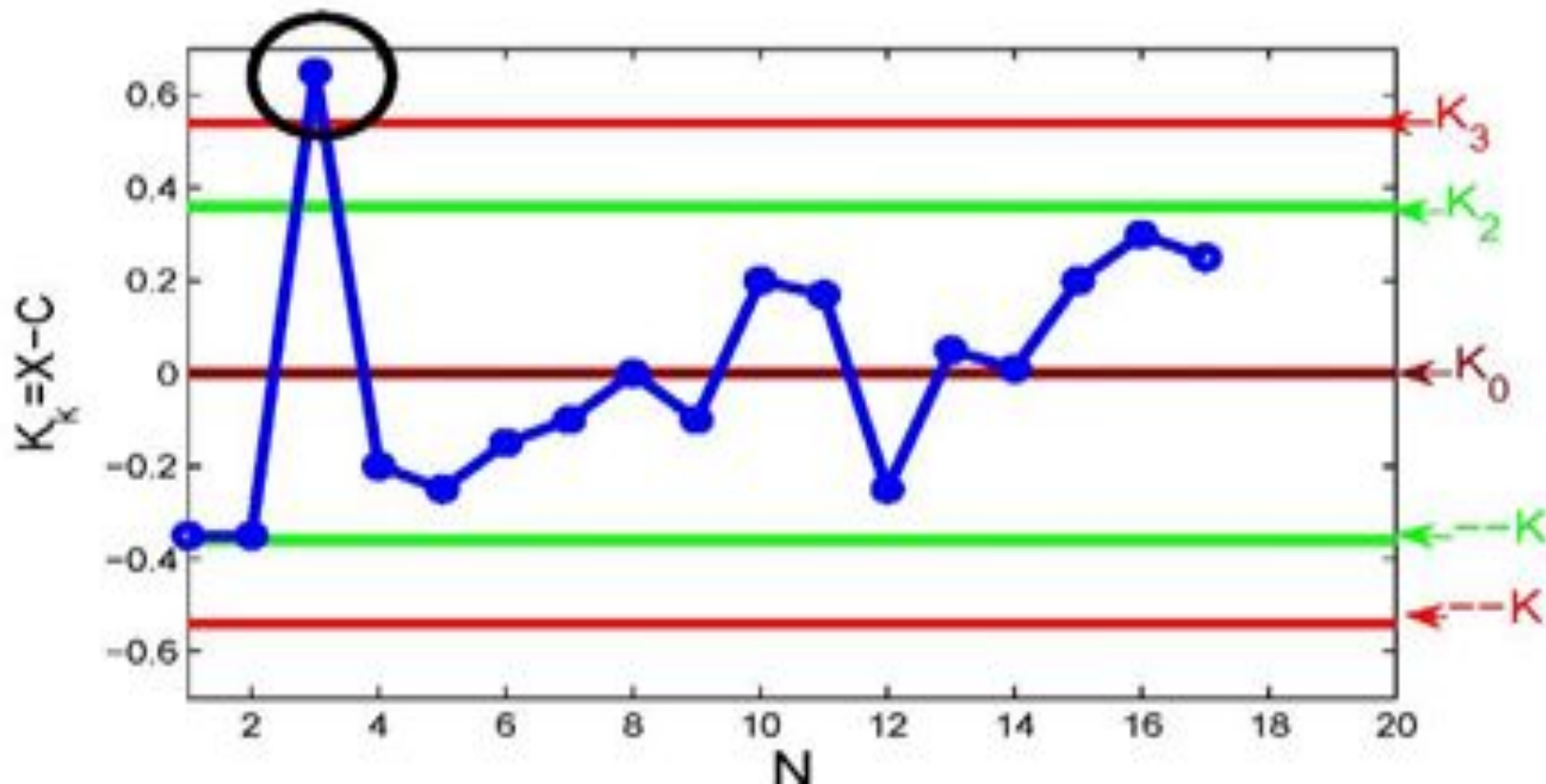


Контрольная карта Шухарта для контроля  
внутрилабораторной прецизионности:

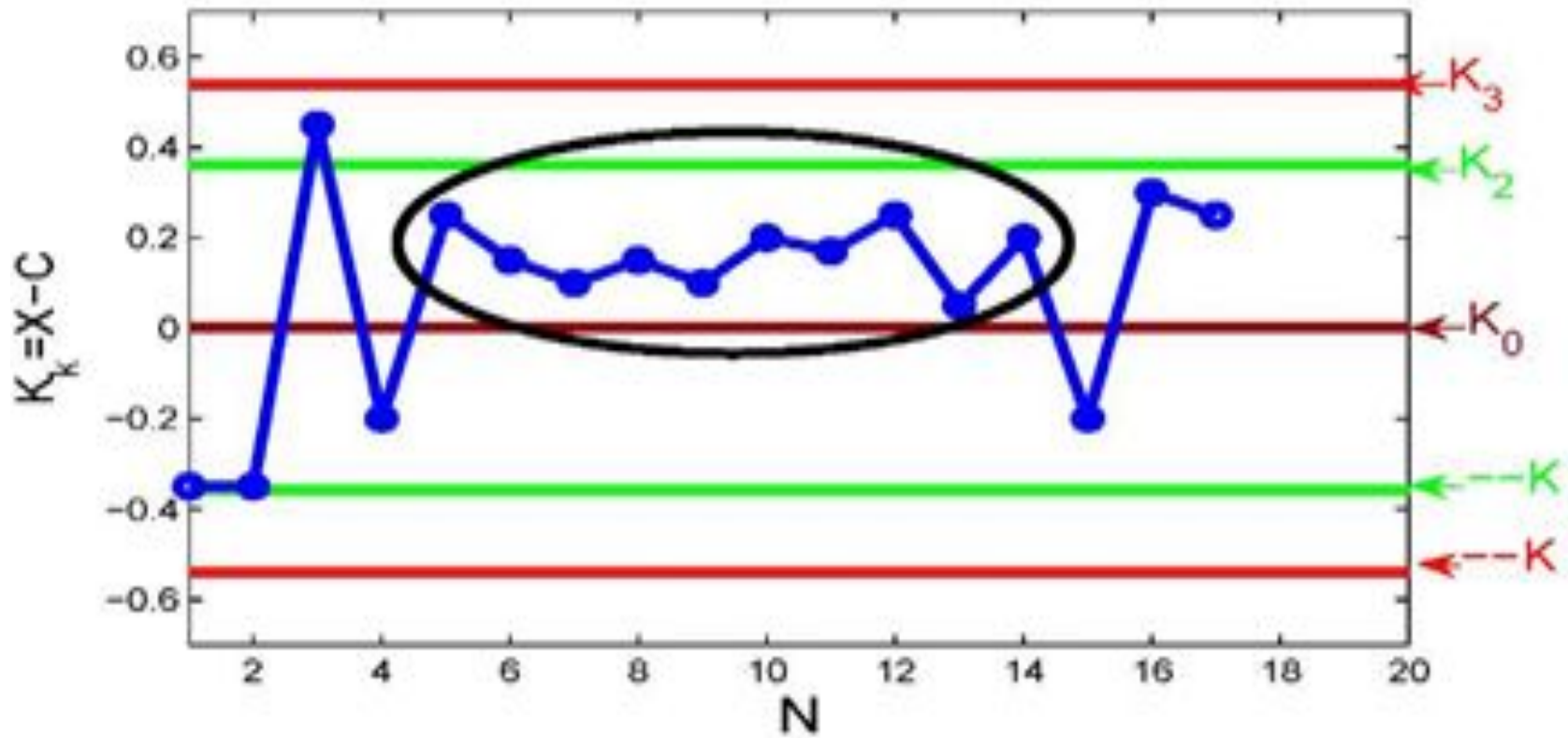
$R_0$  - средняя линия;  $R_2$  - предел предупреждения;  
 $R_3$  - предел действия

# Анализ и интерпретация данных контрольных карт

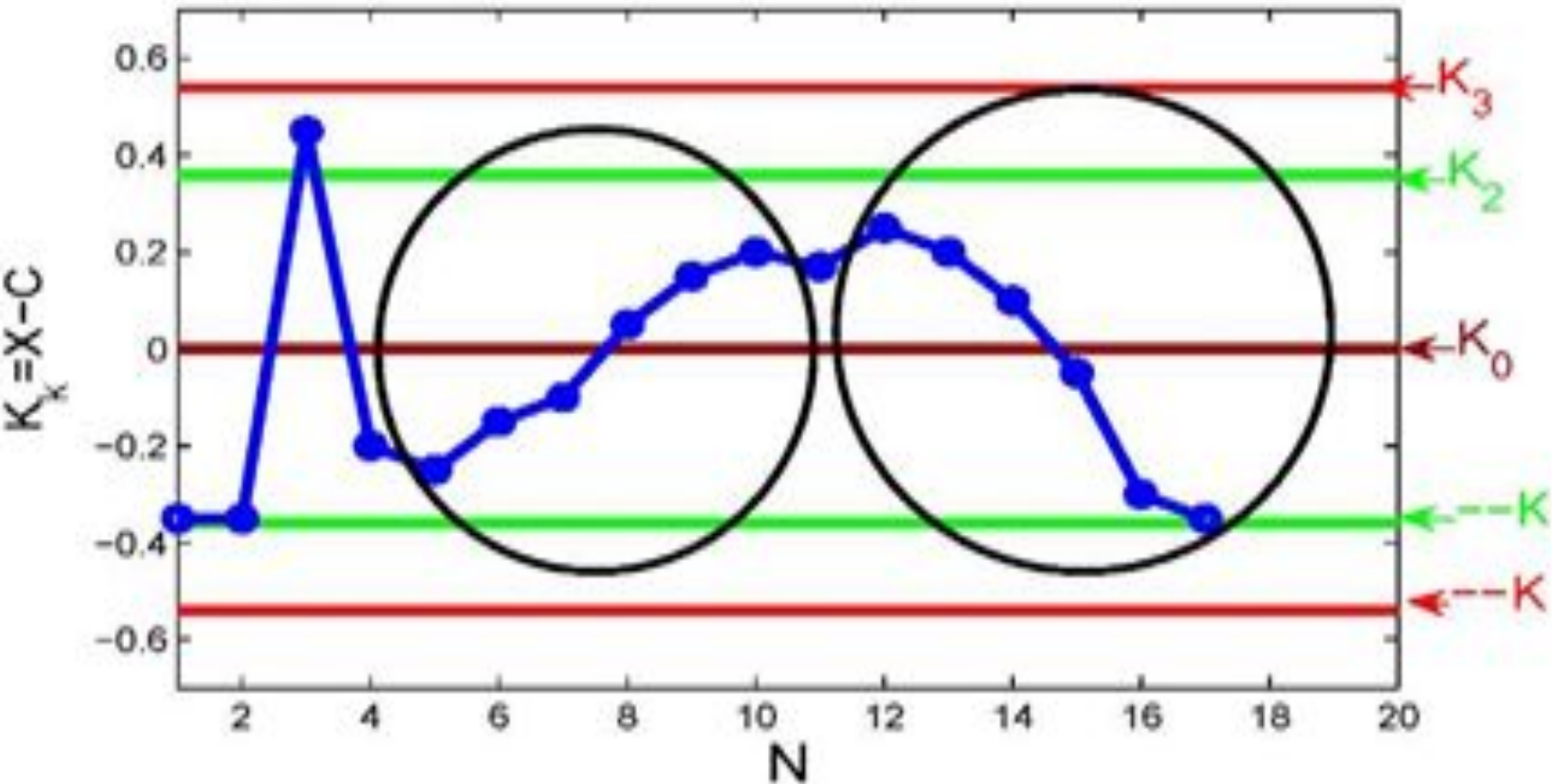
**Критерий 1. Одна точка вышла за предел действия**



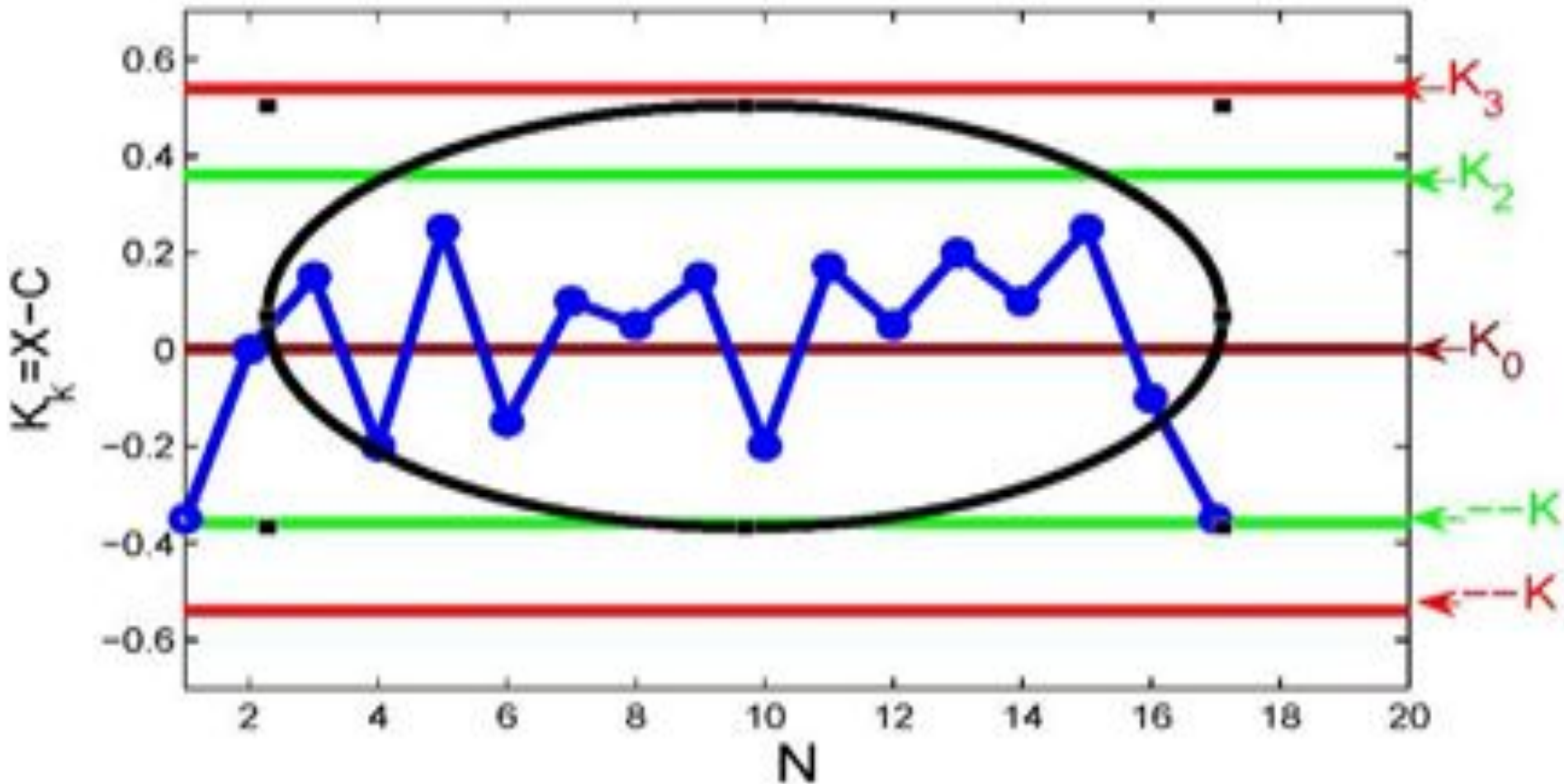
# Критерий 2. Девять точек подряд находятся выше средней линии



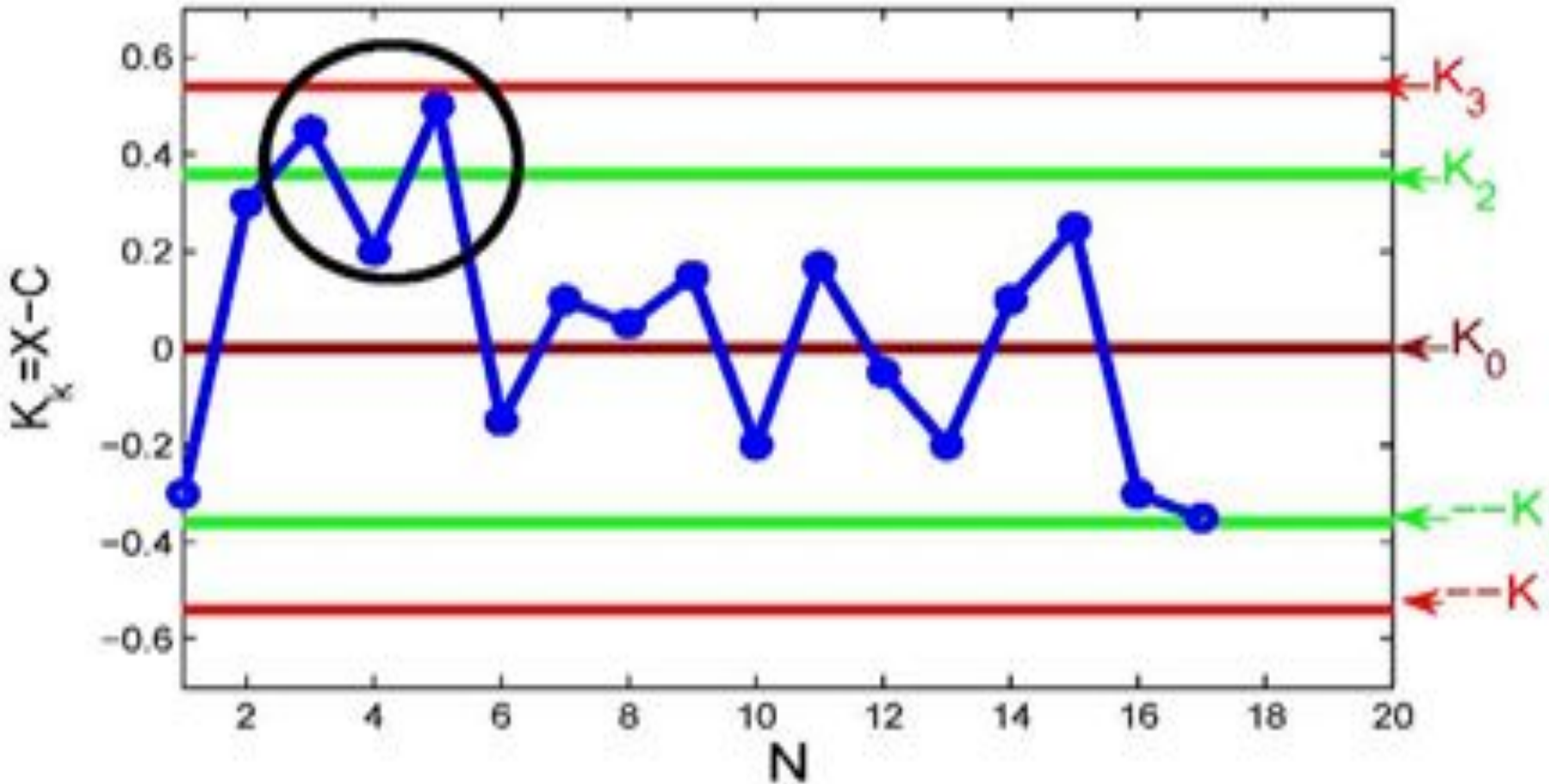
# Критерий 3. Шесть возрастающих или убывающих точек подряд



# Критерий 4. Четырнадцать попеременно возрастающих или убывающих точек подряд



# Критерий 5. Две из трех последовательных точек находятся выше или ниже предела предупреждения



# Критерий 6. Четыре из пяти последовательных точек находятся выше половины границы зоны предупреждения

