

**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 δ , %, 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 δ , 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 δ , 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

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

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 δ , 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 $K_0 = 0$,**

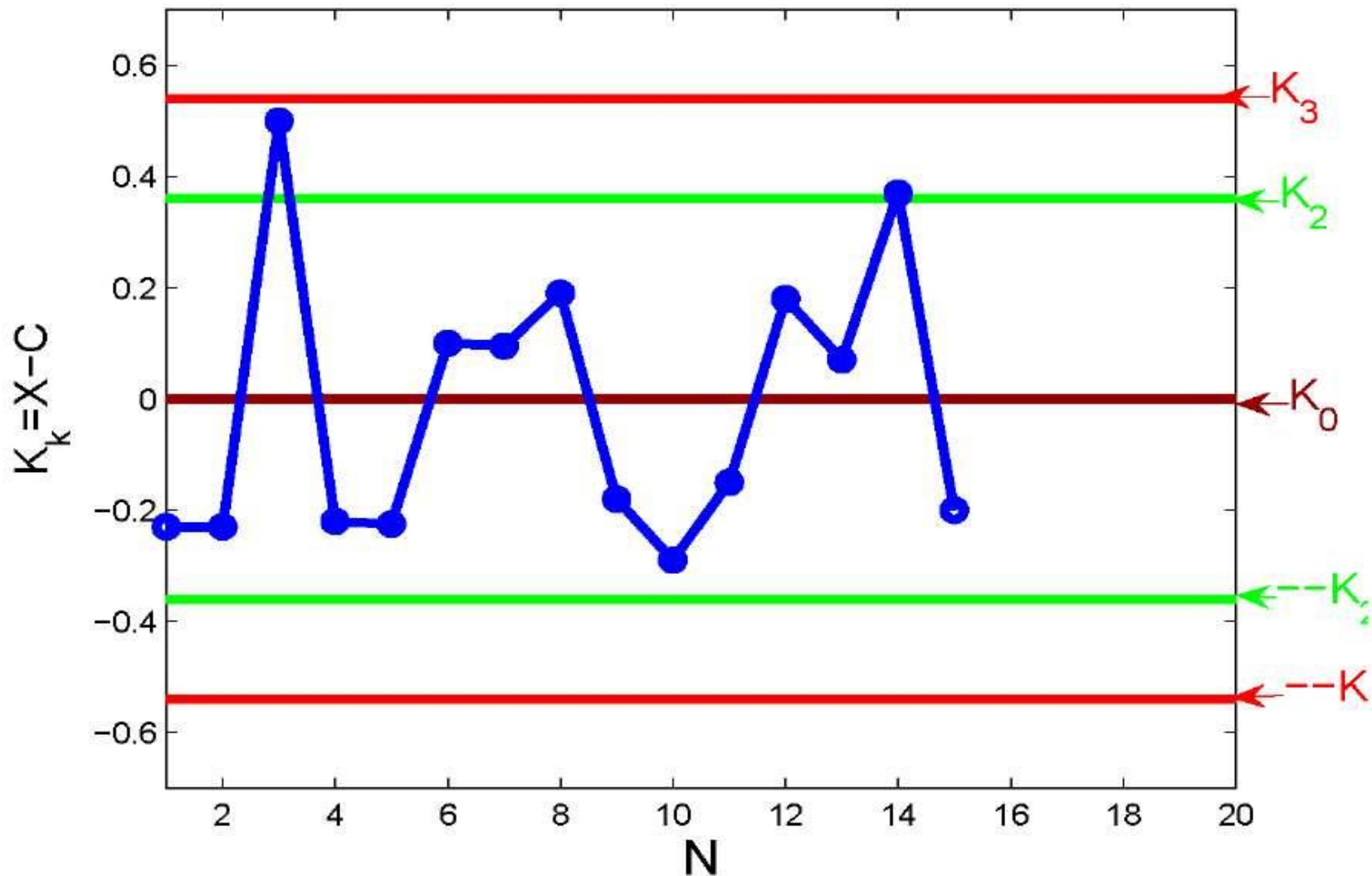
- **Пределы предупреждения равны**

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

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:

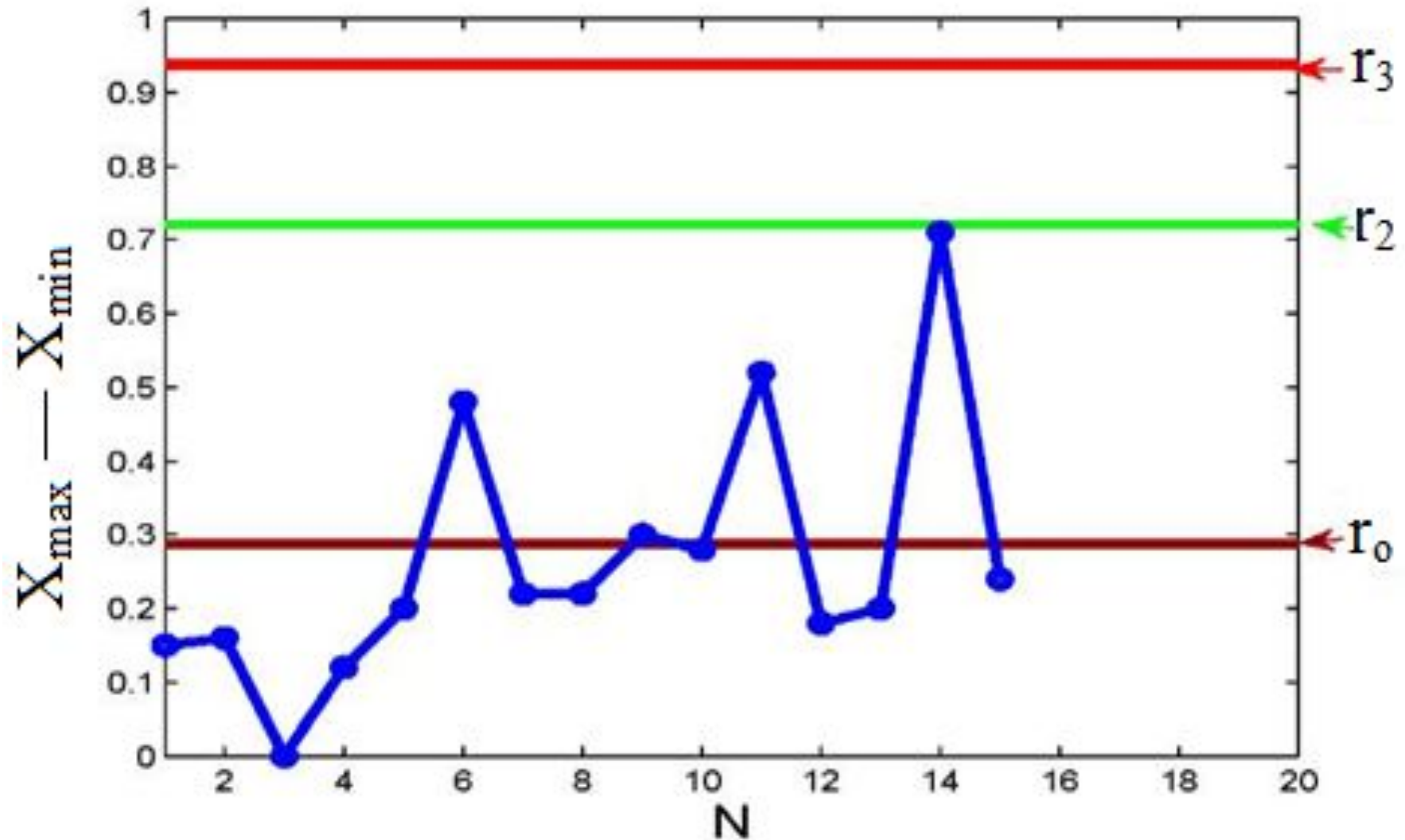
K_0 - средняя линия; K_2 - предел предупреждения,

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

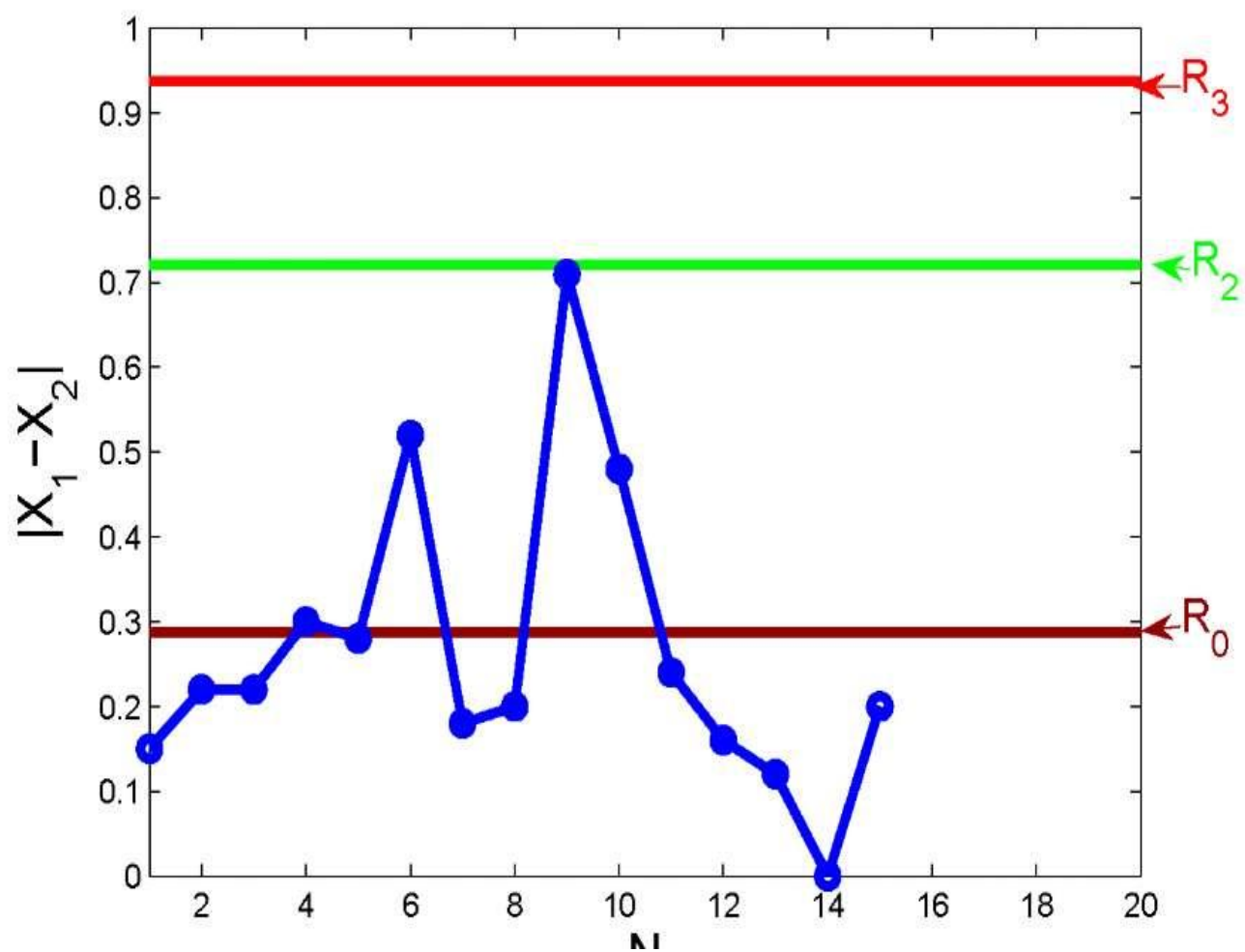
**Результат контроля при двух контрольных
определений:**

- ✓ 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 $R_3 = 3,686 \sigma_{RЛ}$.

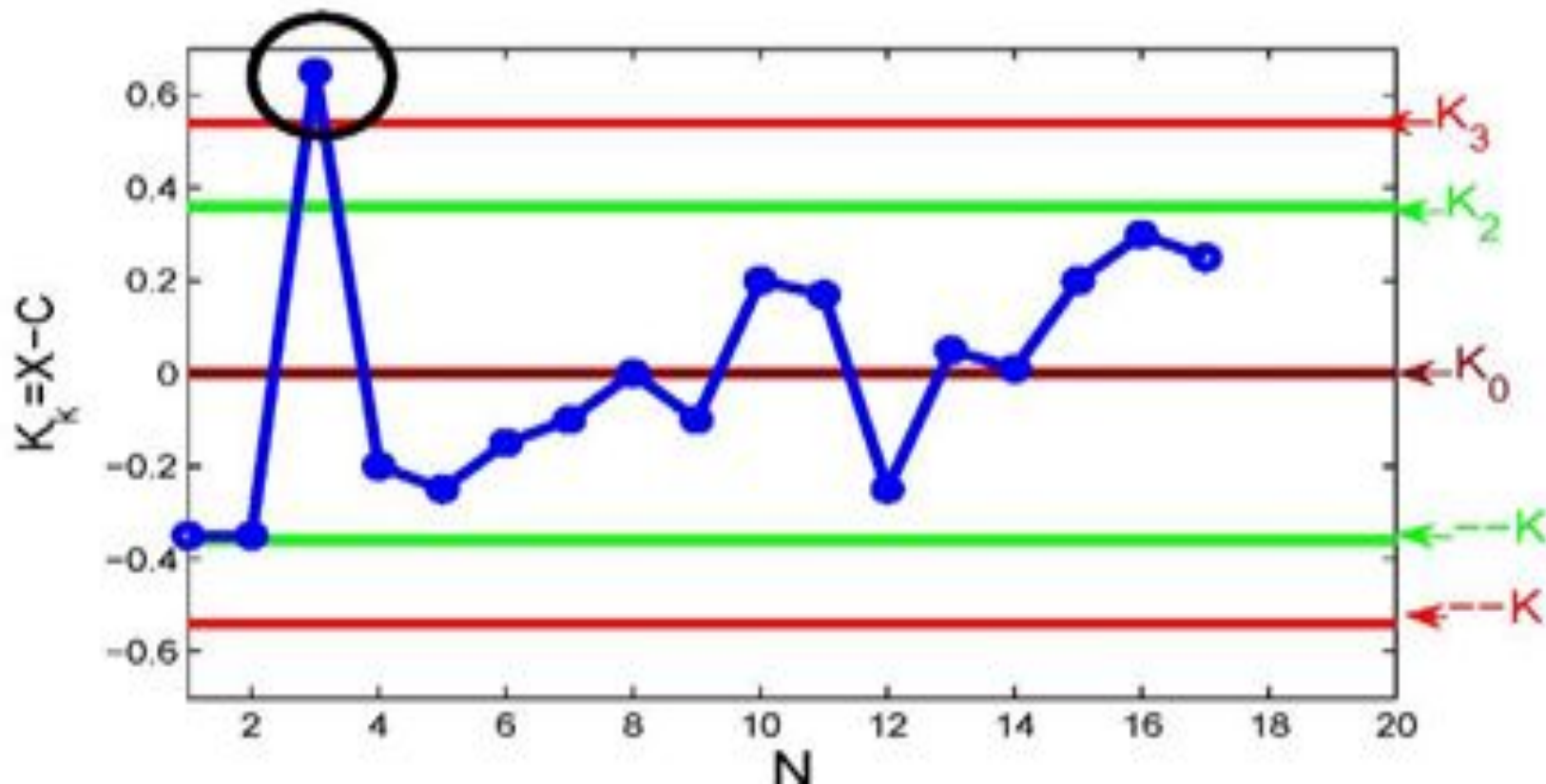


Контрольная карта Шухарта для контроля
внутрилабораторной прецизионности:

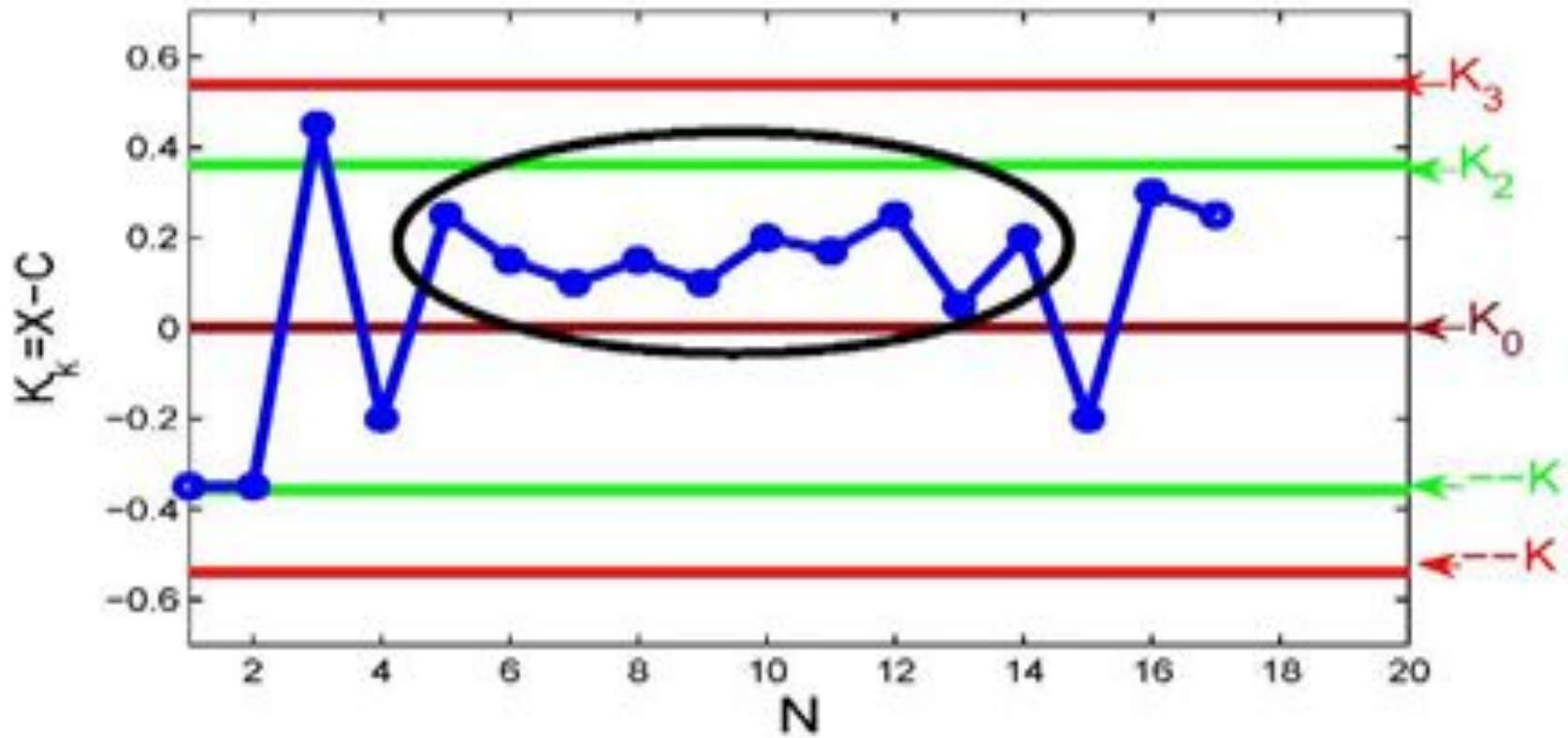
R_0 - средняя линия; R_2 - предел предупреждения;
 R_3 - предел действия

Анализ и интерпретация данных контрольных карт

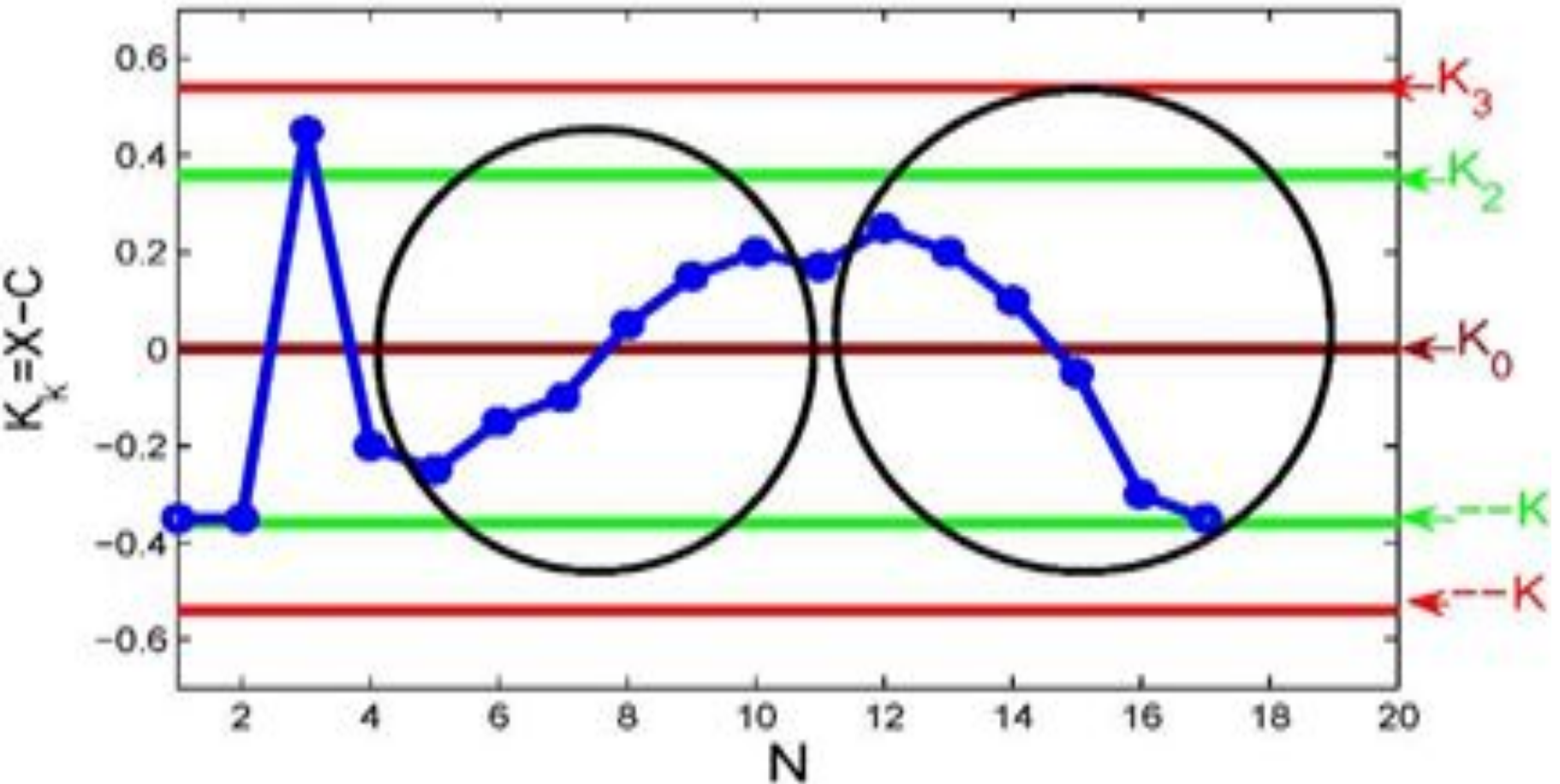
Критерий 1. Одна точка вышла за предел действия



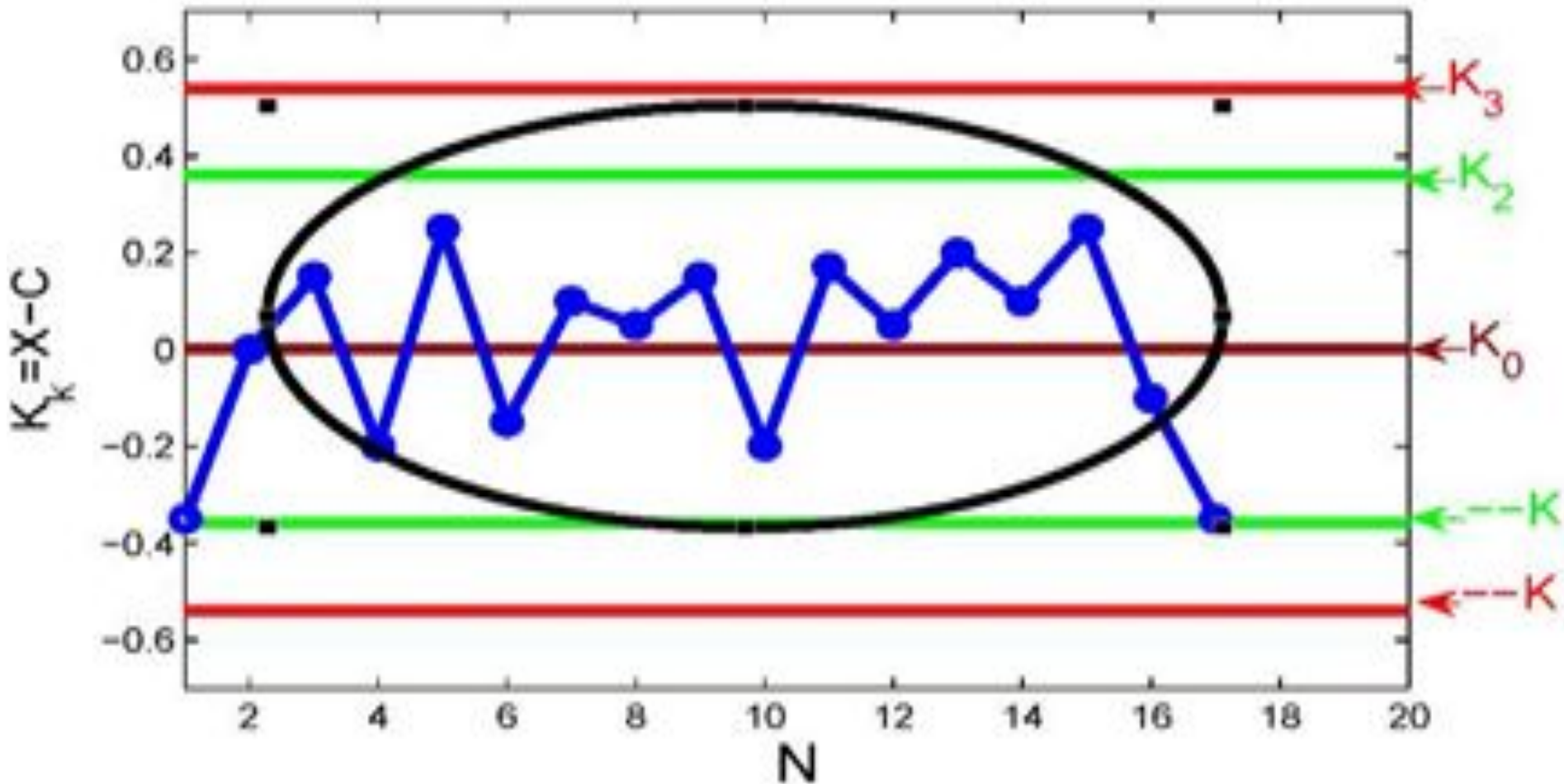
Критерий 2. Девять точек подряд находятся выше средней линии



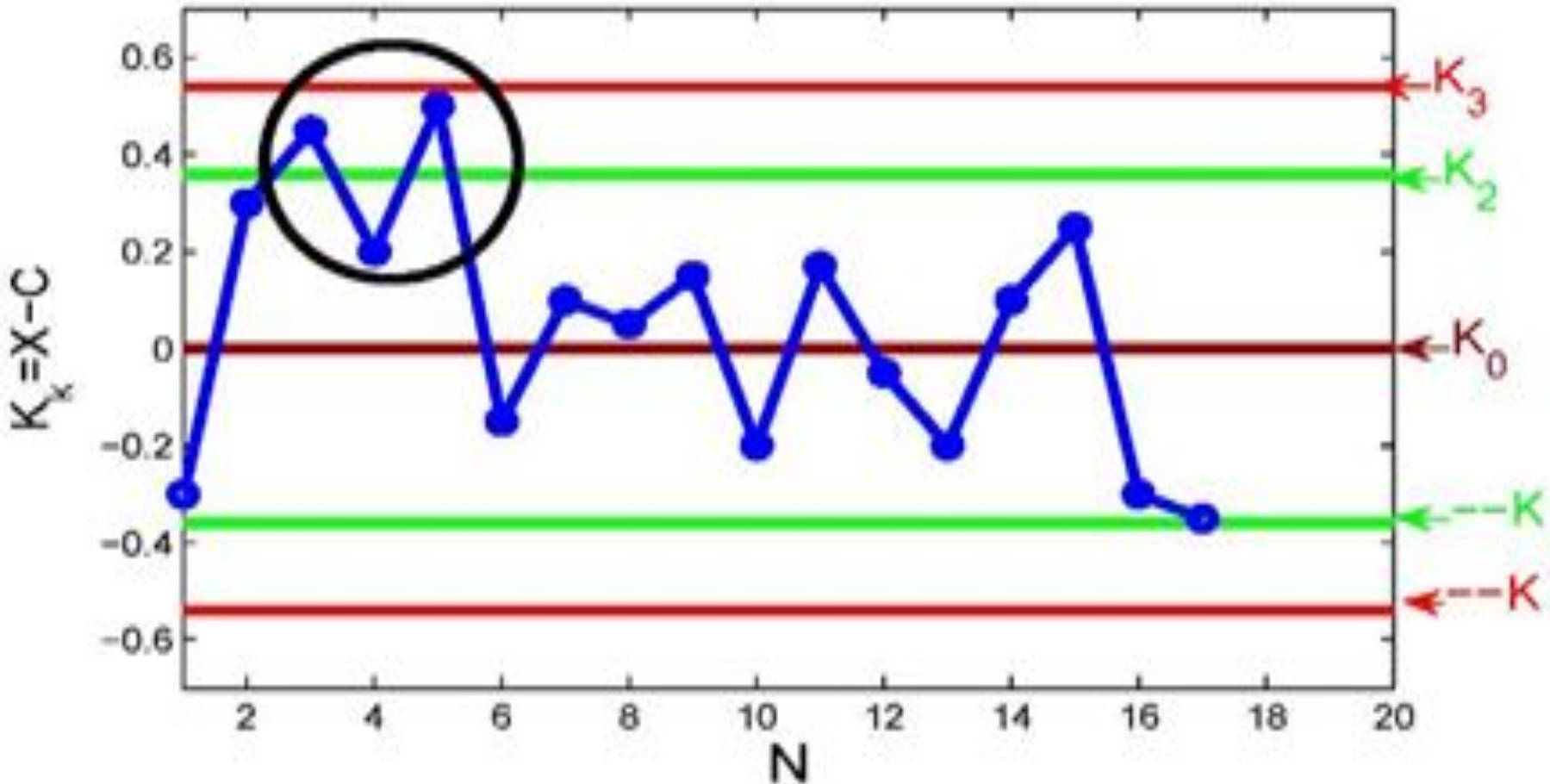
Критерий 3. Шесть возрастающих или убывающих точек подряд



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

