

УДК 658.562.012.7

Г. А. Сахабиева, Р. Н. Исмаилова

## КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

*Ключевые слова:* внутрилабораторный контроль качества, контроль стабильности результатов анализа, контрольные карты Шухарта, контроль повторяемости, прецизионности, погрешности.

*В связи с усилением строгости экологического законодательства обрели популярность испытательные лаборатории, выполняющие анализы природных объектов. Лаборатории, выполняющие такие анализы должны располагать процедурами внутрилабораторного контроля качества, для обеспечения достоверности полученных результатов испытаний. Важнейшим элементом системы внутреннего контроля являются контроль стабильности результатов анализа. Статья посвящена вопросам проведения контроля стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта.*

*Keywords:* intralaboratory quality control, stability control is results of the analysis, control charts Shewhart, repeatability control, precision, accuracy.

*In view of the increasing severity of environmental legislation became popular testing laboratories that perform analyzes of natural objects. Laboratories that perform such tests should have internal quality control procedures to ensure the reliability of test results. The most important element of the internal control system are the control of the stability analysis. The article is devoted to questions of stability control analizo results using Shewhart control charts.*

Для организма человека определено установлена роль многих химических элементов, без которых он не может нормально существовать. Эти элементы называют жизненно необходимыми. Кроме них, имеются элементы, которые в малых количествах не сказываются на функционировании организма, но при определенном содержании являются ядами [1].

Пути поступления химических элементов в организм человека разнообразны. Следует подчеркнуть, что основные количества химических элементов попадают в организм с пищевыми продуктами и водой, меньшие – с вдыхаемым воздухом и через кожу. Качество пищевого сырья животного и растительного происхождения в первую очередь зависит от состояния окружающей среды [2].

В связи с этим возникает необходимость измерения содержания химических элементов в компонентах окружающей среды и пищевой продукции, чем на сегодняшний день занимаются многие испытательные лаборатории.

Лаборатория должна располагать процедурами управления качеством, для целей контроля достоверности полученных результатов испытаний. Основным видом такого контроля является внутрилабораторный контроль качества результатов количественного химического анализа.

Элементами системы внутреннего контроля являются:

- оперативный контроль процедуры анализа;
- контроль стабильности результатов анализа [3].

Наиболее распространенной формой контроля стабильности результатов анализа является контроль стабильности с использованием контрольных карт. При использовании данного метода одновременно строят три вида карт:

- для контроля показателя повторяемости;
- для контроля внутрилабораторной прецизионности;
- для контроля погрешности.

На контрольных картах откладываются значения результатов контрольных процедур, средняя линия, пределы предупреждения и пределы действия.

Для организации контроля стабильности с использованием контрольных карт нужно определить необходимое число контрольных процедур. Число контрольных процедур можно определить согласно приложениям РМГ 76-2014 [3].

Далее нужно определить временной диапазон (контролируемый период) для построения контрольных карт. Для этого сначала определяется необходимое число контрольных процедур в месяц (таблица 5 РМГ 76-2014). Затем рассчитывается временной диапазон, как отношение числа контрольных процедур, необходимых для построения контрольной карты к числу контрольных процедур в месяц.

Данный алгоритм подсчета контролируемого периода не является обязательным. На практике можно установить фиксированный период, в течение которого будет строиться контрольная карта, и отразить это в руководстве по качеству или других документах лаборатории.

Контрольные измерения, необходимые для реализации контрольных процедур, проводят (по возможности) равномерно в течение временного диапазона.

Этапы построения контрольных карт:

- выбор алгоритма проведения контрольных процедур;
- расчёт значения средней линии, пределов предупреждения и действия;
- нанесение на контрольную карту значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в виде горизонтальных линий);
- получение результатов контрольных измерений и формирование контрольных процедур;
- расчет результатов контрольных процедур и в точке, соответствующей номеру контрольной процедуры, нанесение их значений на контрольную карту;

- анализ контрольных карт и, при необходимости, корректирующие или предупреждающие действия [3].

Для построения карты для контроля точности можно выбрать следующие алгоритмы: с применением ОК, метода добавок совместно с методом разбавления пробы, метода добавок, метода разбавления пробы, метода варьирования навески, контрольной методики анализа.

Для построения карты для контроля повторяемости и для контроля прецизионности выбирают алгоритмы с использованием ОК или рабочих проб.

Контрольные карты Шухарта допустимо строить в единицах измеряемых содержаний, в приведенных величинах, в относительных величинах.

Рассмотрим пример построения контрольных карт с использованием ОК в единицах измеряемых содержаний для методики измерений содержаний метанола в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с хромотроповой кислотой (ПНД Ф 14.1.2.102-97).

В таблице 1 приведены диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности методики измерений.

**Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, правильности, воспроизводимости и точности**

Диапазон измерений мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости, $\sigma_r$ %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_R$ %	Показатель точности, $\pm\delta$ , %
от 0,10 до 1,50 вкл.	6	9	22

Используя рекомендации, изложенные в [3], определяем необходимое число результатов контрольных процедур. При этом принимаем во внимание, что оценку контролируемого показателя качества считают достоверной, если неопределенность этой оценки не превышает 0,33. Для построения контрольных карт контроля повторяемости необходимо осуществить 18 контрольных процедур, для контроля прецизионности – 12 контрольных процедур, а для контроля погрешности – 26 контрольных процедур. Так как наибольшее число равно 26, то для построения всех трех КК получаем 26 результатов контрольных процедур (табл. 2).

Рассчитываем значения средних линий, пределов предупреждения и действия (табл. 3). Формулы для расчета контрольных процедур, средней линии, пределов предупреждения и действия приведены в таблице 6 РМГ 76-2014.

На основании полученных данных строим контрольные карты Шухарта для контроля повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности. На контрольные карты наносим значения средней линии, пределов предупреждения и действия (в виде горизонтальных линий) и точки, соответствующие значениям контрольных процедур.

**Таблица 2 – Результаты контрольных процедур**

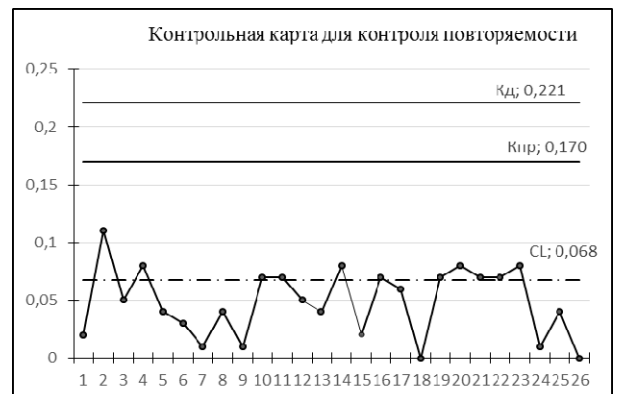
L	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Результаты контрольных процедур		
			для повторяемости ( $r_k = X_{\max} - X_{\min}$ )	для прецизионности ( $R_k = X_L - X_{L+1}$ )	для погрешности ( $K_k = X_{cp} - C$ )
	2	3	4	5	6
1	0,95	0,93	0,02	0,145	-0,06
2	0,95	0,93	0,11	0,01	0,085
3	1,14	1,03	0,05	0,085	0,095
4	1,12	1,07	0,08	0,11	0,18
5	1,22	1,14	0,04	0,175	0,07
6	1,05	1,09	0,03	0,1	-0,105
7	0,88	0,91	0,01	0,135	-0,005
8	0,99	1	0,04	0,195	0,13
9	1,15	1,11	0,01	0,11	-0,065
10	0,94	0,93	0,07	0,06	-0,175
11	0,86	0,79	0,07	0,1	-0,115
12	0,92	0,85	0,05	0,035	-0,015
13	1,01	0,96	0,04	0,09	-0,05
14	0,93	0,97	0,08	0,04	0,04
15	1,08	1	0,02	0,125	0
16	1,01	0,99	0,07	0,185	0,125
17	1,16	1,09	0,06	0,1	-0,06
18	0,91	0,97	0	0,115	0,04
19	1,04	1,04	0,07	0,185	-0,075
20	0,89	0,96	0,08	0,055	0,11
21	1,07	1,15	0,07	0,14	0,055
22	1,02	1,09	0,07	0,065	-0,085
23	0,88	0,95	0,08	0,125	-0,02
24	1,02	0,94	0,01	0,235	-0,145
25	0,85	0,86	0,04	0,18	0,09
26	1,11	1,07	0	0	-0,09

C – аттестованное значение ОК (1 мг/дм<sup>3</sup>).

**Таблица 3 – Значения средних линий, пределов предупреждения и действия**

Контрольная карта	для контроля повторяемости	для контроля прецизионности	для контроля погрешности
Средняя линия	0,068	0,085	0,000
Пределы предупреждения	0,170	0,214	$\pm 0,184$
Пределы действия	0,221	0,278	$\pm 0,277$

На рисунке 1 приведена контрольная карта (КК) контроля повторяемости.



**Рис. 1 – КК для контроля повторяемости**

Здесь 0,221 – предел действия, 0,170 – предел предупреждения, 0,068 – средняя линия.

КК для контроля внутрилабораторной прецизионности приведена на рисунке 2.



Рис. 2 – КК для контроля внутрилабораторной прецизионности

С целью отследить динамику изменения стабильности процесса анализа проводят регулярный анализ контрольных карт в течение временного диапазона и их интерпретацию.

В случае контрольных карт для контроля повторяемости или внутрилабораторной прецизионности сигналом к возможному нарушению стабильности процесса анализа служит появление на контрольной карте следующих ситуаций:

- 1) одна точка вышла за предел действия;
- 2) девять точек подряд находятся выше средней линии;
- 3) шесть возрастающих точек подряд;
- 4) две из трех последовательных точек находятся выше предела предупреждения;
- 5) четыре из пяти последовательных точек находятся выше половинной границы зоны предупреждения.

Проанализировав приведенные выше КК можно сделать вывод о стабильности процесса анализа.

На рисунке 3 приведена КК для контроля погрешности.



Рис. 3 – КК для контроля погрешности

В случае контрольных карт для контроля точности сигналом к возможному нарушению

стабильности процесса анализа служит появление на контрольной карте следующих ситуаций:

- 1) одна точка вышла за пределы действия;
- 2) девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
- 3) шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
- 4) две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;
- 5) четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы верхней или нижней зоны предупреждения;
- 6) восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии, и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

Проанализировав КК для контроля погрешности, делаем вывод о стабильности процесса анализа.

Проведение контроля стабильности результатов анализа носит плановый характер. Поэтому необходимо составлять план контроля стабильности на определенный временной период (например, ежегодно). К составлению такого плана не существует никаких обязательных требований. В таблице 4 приведен пример плана контроля стабильности результатов анализа на год.

Таблица 4 – План контроля стабильности результатов анализов на 2016 год

№	Шифр МИ	Общее количество контрольных процедур	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	ПНД Ф 14.1.2:3:4.264 -2011	25	5	5	5	5	5							
		25						5	5	5	5	5		
		10 из 25											5	5
2	ПНД Ф 14.1.2:4.257- 10	20	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
		4 из 20												2
3	ПНД Ф 14.1.2.44-96	24	4	4	4	4	4	4						
		24							4	4	4	4	4	4
4	ПНД Ф 14.1.2:4.182- 02	13 из 22	4	5	4									
		22				4	5	4	5	4				
		18 из 22									4	5	4	5
5	ПНД Ф 14.1.2:4.270- 2012	34	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2
		20 из 28												
6	ПНД Ф 14.1.2.258-10	28	4	4	4	4	4							
		28						4	4	4	4	4	4	4
7	ПНД Ф 14.1.2:4.192- 03	24 из 26	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		24												

Резюмируя вышеизложенное, лабораториям, желающим обеспечить достоверность выдаваемых результатов измерений, необходимо внедрить систему внутрилабораторного контроля качества. Важным элементом этой системы является контроль стабильности результатов анализов. Контроль стабильности с использованием карт Шухарта является более предпочтительным. При организации работ по внутрилабораторному контролю качества следует руководствоваться рекомендациями РМГ 76-2014.

### Литература

1. Кукушкин, Ю.Н. Химические элементы в организме человека: [электронный ресурс]. – СПб: 1998 ([http://www.alhimik.ru/kunst/man's\\_elem.html](http://www.alhimik.ru/kunst/man's_elem.html))

2. Тяжелые металлы в окружающей среде [электронный ресурс].  
(<http://dettme.narod.ru/TMVOS.htm>)

3. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – Введ. 2016–01–01. – М.: Стандартиформ, 2015. – 114 с.

---

© **Г. А. Сахабиева** – магистрант гр. 414-М7 кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, [gulnaz-clati@mail.ru](mailto:gulnaz-clati@mail.ru); **Р. Н. Исмаилова** – к.х.н., доцент той же кафедры, [isma\\_70@mail.ru](mailto:isma_70@mail.ru).

© **G. A. Sakhabieva** - student of Magistracy group 414-M7 of the Department of Analytical Chemistry, certification and quality management KRTU, [gulnaz-clati@mail.ru](mailto:gulnaz-clati@mail.ru); **R. N. Ismailova** - Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, certification and quality management KRTU, [isma\\_70@mail.ru](mailto:isma_70@mail.ru).