



norden

nordtest

# ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ НОРДТЕСТ

TR 569

4 издание

Одобрено  
11.2011 г.

ОТЧЕТ НОРДТЕСТ TR 569



**ВНУТРЕННИЙ  
КОНТРОЛ(Л)Ь  
КАЧЕСТВА**

**Руководство для  
химических лабораторий**

Nordic Innovation  
Stensberggata 25  
NO-0170 Осло  
Норвегия

Телефон: +47 47 6144 00    nordtest@nordtest.info  
Факс: +47 47 5655 65  
ISSN 0283- 7234

Стандинавский инновационный центр

**НОРДТЕСТ**

<b>Авторы:</b> Ховард Ховинд (Havard Hovind) <sup>1)</sup> , Бертил Магнуссон (Bertil Magnusson) <sup>2)</sup> , Микаэль Крайселл (Mikael Krysell) <sup>4)</sup> , Улла Люнд (Ulla Lund) <sup>3)</sup> , Ирма Мякинен (Irma Mäkinen) <sup>4)</sup>	<b>Проектный номер Скандинавского Инновационного Центра:</b> 04038	
	<b>Организация:</b> 1) NIVA, Норвегия 2) Институт технических исследований Швеции, Швеция 3) Eurofins A/S, Дания 4) SYKE, Финляндия	
<b>Название: Внутренний контроль качества – руководство для химических лабораторий</b>		
<b>Аннотация:</b> <p>В соответствии со стандартами ИСО/МЭК 17025 (3): <i>В каждой лаборатории должны устанавливаться процедуры для мониторинга достоверности проводимых исследований. Получаемые данные должны записываться таким образом, чтобы их можно было различать. При этом для изучения результатов необходимо применять статистические методы. Мониторинг подразумевает собой регулярное использование методов внутреннего контроля. Данные по контролю качества должны анализироваться соответствующим образом, а при обнаружении их отклонения от заранее определенных критериев, для решения проблем необходимо принимать специально запланированные меры во избежание предоставления отчетов с некорректными результатами.</i> Внутренний контроль качества в химической аналитической лаборатории подразумевает собой непрерывную, критическую оценку собственных аналитических методов лаборатории и стандартных рабочих процедур. Контроль включает в себя аналитический процесс, начинающийся с поступления пробы в лабораторию и заканчивающийся подготовкой аналитического отчета. Наиболее важным инструментом в рамках контроля качества является использование контрольных карт. Суть заключается в том, что лаборатория обрабатывает контрольные пробы вместе с рутинными пробами.</p> <p>Результаты контрольной программы могут использоваться несколькими способами: для специалиста – аналитика они могут служить важным инструментом при выполнении своих повседневных обязанностей, связанных с контролем качества, для того, чтобы у заказчика сложилось впечатление о качественной работе лаборатории, в то время как лаборатория может использовать свои результаты при расчете неопределенности измерений.</p> <p>Контроль качества должен быть частью системы качества и при этом должен официально проверяться на регулярной основе. Целью данного руководства является описание системы <i>определения соответствия целевому назначению</i> контроля качества в аналитических лабораториях, выполняющих химические анализы. Данный подход довольно обобщенный, а примеры в основном взяты из экологических анализов.</p>		
<b>Техническая группа:</b> экология		
<b>ISSN:</b> 0283-7234	<b>Язык оригинала:</b> английский	<b>Страниц в оригинале</b> 52
<b>Ключевые слова:</b> Контроль качества, повторяемость, внутрилабораторная воспроизводимость, книга тролля, тролль, контрольная карта для средних значений, контрольная карта изменения размахов, диапазон, неопределенность, контрольный предел, предупредительная линия, предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс		
<b>Распространяется:</b> Nordic Innovation Stensberggata 25 NO-0170 г. Осло Норвегия	<b>Ссылка в интернете:</b> <a href="http://www.nordtest.info">www.nordtest.info</a> эл. почта: <a href="mailto:nordtest@nordtest.info">nordtest@nordtest.info</a>	

## Предисловие

Целью «КНИГИ ТРОЛЛЯ» является предоставление надлежащего практического руководства по внутреннему контролю.

Эта книга предназначена **Вам** – тем, кто каждый день осуществляет расчеты в аналитической лаборатории.

Первая версия пособия «*Внутренний Контроль Качества*» (1) – *Руководство по внутреннему контролю качества в лабораториях, занимающимся контролем качества воды* (сотрудничество северных стран) была разработана в 1984 г., а пересмотренная версия была опубликована в 1986 г. в Норвегии, более известная под названием «*Книга тролля*» (2). Позднее она была переведена на несколько других языков и широко используется в химических лабораториях в процессе осуществления их повседневной деятельности – особенно в экологических лабораториях. Данная новая версия Руководства представляет собой доработанное и расширенное издание, а его цель заключается – как в прочем и всегда – в том, чтобы представить для аналитиков практический инструмент, необходимый в их повседневной работе, связанной и использованием аналитических методов.

На протяжении нескольких лет, с момента, когда была подготовлена первая версия, в области аналитического качества было осуществлено много разработок. Первоначальным из всех требований для аккредитации аналитических лабораторий является подготовка документации, касающейся аналитического качества, при этом внутренний контроль качества является важной частью данного процесса. С того момента, как было выпущено первое издание стандарта по аккредитации ИСО/МЭК 17025 (3), больше внимания стало уделяться концепции неопределенности и прослеживаемости по отношению к аналитическому стандарту, как в рамках использования химических, так и микробиологических методов. Когда в лабораториях осуществляется оценка неопределенности и измерений, то результаты внутреннего контроля качества являются очень значимыми. Все эти новые требования привели к необходимости пересмотра, так называемой *книги Тролля*.

В связи с этим структура данной книги была несколько изменена и дополнительно ко всему были пересмотрены и доработаны некоторые главы. Несколько новых практических примеров были также переработаны с целью демонстрации целесообразности разных областей химического анализа.

Описание того, как подготавливать растворы для калибровки и контроля качества для анализа воды были удалены из новой версии Книги Тролля, так как процесс подготовки данных растворов досконально описан в новом стандарте ИСО и ЕКС (Европейская комиссия по стандартизации).

Разработка и издание данной книги стали возможными благодаря финансовой поддержке Скандинавского Инновационного Центра /Нордтест в рамках проекта 04038, а также при поддержке Шведского агентства охраны окружающей среды. Данную работу также нельзя было бы выполнить без усилий Скандинавской рабочей группы, в составе:

Ховард Ховинд (Harvard Hovind), NIVA, Норвегия  
Бертил Магнуссон (Bertil Magnusson) SP, Швеция

Микаэль Крайселл (Mikael Krysell) и Улла Люнд (Ulla Lund), Eurofins A/S, Дания  
Ирма Мякинен (Irma Mäkinen), SYKE, Финляндия

Также за предоставлением неоценимых комментариев касательно содержания выражаем благодарность Хекану Марклюд (Hekan Marklund), Агентство Охраны Окружающей Среды Швеции Swedish, Аннике Норлинг (Annika Norling), SWEDAC, Роджеру Веллум (Roger Wellum), IRMM, а также особую благодарность хотелось бы выразить Элизабет Причард (Elisabeth Prichard), LGC, Великобритания и Марине Патриарка (Marina Patriarca), Антонио Мендитто (Antonio Menditto) и Валерии Патриарка (Valeria Patriarca), ISS, Италия за их расширенные комментарии. Мы также признательны всем заинтересовавшимся химикам за их неоценимые предложения. Рабочая группа также выражает благодарность Петтеру Ванг (Petter Wang), Норвегия, который разработал эскизы рисунков для оригинальной версии *Книги Тролля*, а также Тимо Ванни (Timo Vanni), Финляндия, который подготовил новые иллюстрации.

Данное руководство (4 версия Книги Тролля о Внутреннем контроле качества, 2011 г.) можно скачать с интернет-сайта [www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm](http://www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm) технический отчет TR569.

## Информация для наших читателей

Непосредственно Книга Тролля начинается сразу за введением. Первая и вторая главы книги посвящены общим вопросам, имеющим отношение к аналитическому качеству, с особым акцентом на внутренний контроль качества. Этот раздел следует за введением в тему, посвященную составлению контрольных карт (Раздел 4).

Инструменты по контролю над составлением контрольных карт описаны в следующих главах: контрольные карты (Глава 5), контрольные пробы (Раздел 6) и контрольные пределы (Глава 7). В Главе 8 подводится итог по всем инструментам и описывается то, как начинать реализацию программы по контролю качества.

То, как используются данные, полученные по результатам проведенного контроля качества, описывается в двух других разделах. В Главе 9 разъясняется то, как необходимо интерпретировать данные, полученные по результатам проведенного контроля качества, после каждого аналитического анализа, в то время, как в Главе 10 разъясняется то, с какой периодичностью необходимо осуществлять обзор программы по контролю качества для определения того, является ли программа по –прежнему оптимальной для контроля качества анализов.

Данные, полученные по результатам проведенного контроля качества, могут использоваться в различных целях, а не только для контроля качества в рамках повседневной работы. В Главе 10 разъясняется то, как на основании данных по контролю качества можно получить информацию о внутрилабораторной воспроизводимости, систематической погрешности и повторяемости. В Главе 11 приводятся примеры других способов использования данных, полученных по результатам проведенного контроля качества, а также принципах составления контрольных карт.

В Главах 12 и 13 представлены определения и уравнения, статистические таблицы по внутреннему контролю качества, а также методы использования данных из контрольных карт.

В Главе 14 приведены девять примеров, демонстрирующих то, каким образом начинается разработка контрольных карт, и то, как на практике применять правила контроля. В главах 9 и 10 описывается то, как проводить ежегодный обзор. В примере 8 мы представили детальный обзор предварительных контрольных пределов, а также устанавливаемых новых контрольных лимитов на основании более обширных данных.

В Главе 15 перечислены ссылки и предлагаемая дополнительная литература.

Ниже по тексту представлены некоторые общие символы и аббревиатура, используемая в данном руководстве. Полное разъяснение представлено в Главе 12.

$s$	Стандартное отклонение
$\bar{x}$	Среднее значение
$R_w$	Внутрилабораторная воспроизводимость
$CRM$ (СРМ)	Сертифицированный референс материал
$AL$	Предел (на контрольной карте), при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс
$WL$ (ПЛ)	Предупредительная линия
$CL$ (ЦЛ)	Центральная линия
$QC$ (КЧ)	Контроль качества

# СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение .....	1
2. Неопределенность измерений и внутрилабораторная воспроизводимость .....	3
3. Требования для аналитического качества .....	9
4. Принципы составления контрольных карт по качеству .....	13
5. Разнообразные виды контрольных карт .....	16
6. Разные виды контрольных проб .....	18
7. Установление контрольных пределов.....	21
8. Установление программы по контролю качества .....	26
9. Повседневная интерпретация результатов контроля качества.....	30
10. Долгосрочная оценка качества контрольных данных.....	33
11. Другие способы использования контрольных карт и данных, полученных по результатам проведения контроля качества .....	36
12. Терминология и уравнения .....	39
13. Таблицы .....	44
14. Примеры.....	47
15. Используемая литература (ссылки) .....	61

# 1. Введение

В соответствии со стандартами ИСО/МЭК 17025 (3), 5.9: *В каждой лаборатории должны устанавливаться процедуры для мониторинга достоверности проводимых исследований. Получаемые данные должны записываться таким образом, чтобы их можно было различать. При этом для изучения результатов необходимо применять статистические методы. Мониторинг подразумевает собой регулярное использование методов внутреннего контроля. Данные по контролю качества должны анализироваться соответствующим образом, а при обнаружении их отклонения от заранее определенных критериев, для решения проблем необходимо принимать специально запланированные меры во избежание предоставления отчетов с некорректными результатами.*

Внутренний контроль качества в химической аналитической лаборатории подразумевает собой непрерывную, критическую оценку собственных аналитических методов лаборатории и стандартных рабочих процедур. Контроль включает в себя аналитический процесс, начинающийся с поступления пробы в лабораторию и заканчивающийся подготовкой аналитического отчета. Наиболее важным инструментом в рамках контроля качества является использование карт контроля. Суть заключается в том, что лаборатория обрабатывает контрольные пробы вместе с пробами для испытаний. Контрольные значения размещаются на контрольной карте. Таким образом, можно продемонстрировать, что процедура измерения осуществляется в рамках существующих пределов. Если контрольные значения, выходят за границы пределов, то отчет по аналитическим результатам не предоставляется и предпринимаются незамедлительные корректирующие мероприятия с целью определения источника ошибки и устранения таковых. На рисунке 1 продемонстрированы наиболее часто встречающиеся виды контрольных карт, как например, контрольная карта для средних значений.

## Контрольная карта для средних значений: Zn

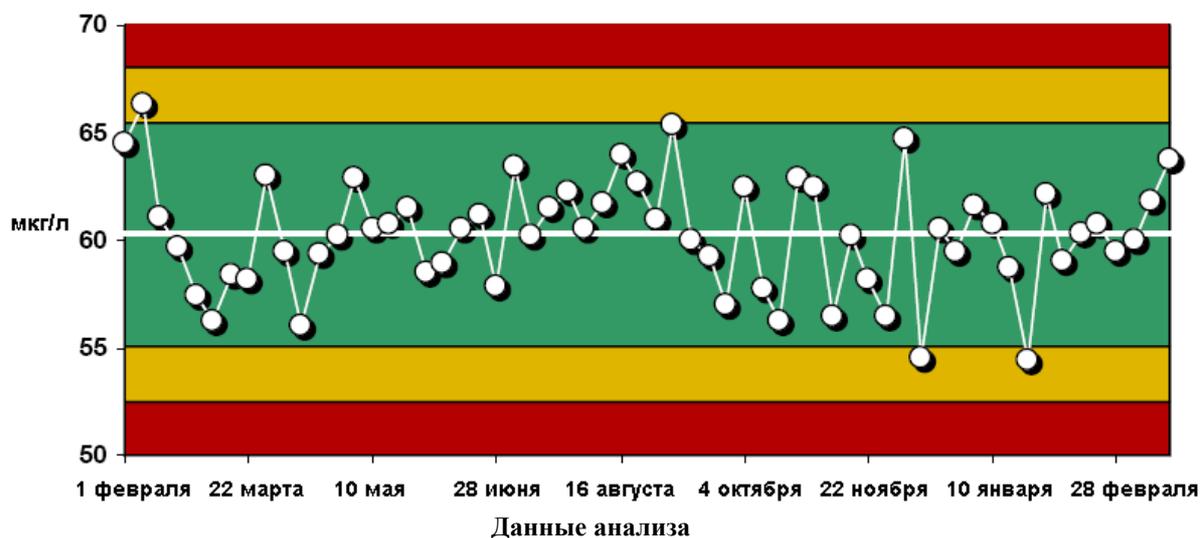


Рисунок 1. Пример контрольной карты для средних значений цинка, непосредственно определяемого в воде. Все контрольные значения на зеленой области (в рамках предупредительных линий) демонстрируют то, что цинк обнаружен в рамках предусматриваемых пределов, а результаты анализа рутинной пробы оформляются в виде отчета. Контрольные значения на красной области (за пределом, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс) четко указывают на какие-то ошибки, при этом результаты анализа рутинной пробы не оформляются в виде отчета. Контрольное значение на желтой области оценивается в соответствии со специальными правилами.

При установлении программы по контролю качества (КК), необходимо помнить о **требовании**, предъявляемом к аналитическим результатам, а также то, с какой целью был получен аналитический результат – концепция *«пригодность для определённой цели»*. На основании **требования**, предъявляемого к аналитическим результатам, специалист - аналитик определяет программу контроля:

- Вид контрольной пробы
- Вид контрольной карты
- Контрольные пределы – предупредительная граница и предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс
- Периодичность проведения контроля

Программа контроля, охватывающая весь аналитический процесс, начиная с момента поступления пробы в лабораторию до подготовки аналитического отчета по результатам проведения контроля способна продемонстрировать *внутрилабораторную воспроизводимость*. *Внутрилабораторная воспроизводимость* указывает на возможное отклонение аналитических результатов, в случае, если одна и та же проба предоставлена лаборатории в разное время.

Результаты контрольной программы могут использоваться несколькими способами: у специалиста - аналитика будет в наличии важный инструмент для контроля качества в его/ее повседневной работе, а у клиента сложится определенное мнение о качестве лабораторных анализов, а лаборатория сможет использовать результаты при оценке неопределённости измерений.

Контроль качества должен быть частью системы качества и официально пересматриваться на регулярной основе. Другим важным элементом системы качества является участие в межлабораторных сличительных испытаниях (профтестирование), использование сертифицированного референс материала и метода валидации.

На практике необходимо, чтобы контроль качества ограничивался соблюдением требований, предъявляемых к аналитическим результатам – при этом необходим хороший баланс между работами, связанными с осуществлением контроля и анализом проб. Целью данного руководства является описание системы *«пригодность для определённой цели»*, применяемой для внутреннего контроля качества в аналитических лабораториях, которые выполняют химические анализы. Данный подход довольно обобщенный, а примеры в основном, связаны с проведением экологических анализов.

## 2. Неопределенность измерений и внутрилабораторная воспроизводимость

В данном разделе представлена терминология, используемая при оценке качества выполненных анализов и статистической обработки данных в рамках контроля качества.

Химики-аналитики знают, что лаборатории необходимо демонстрировать качество аналитических результатов. В зависимости от требований клиентов, это также распространяется и на результаты (повторяемость или воспроизводимость) или *неопределенность измерения*, что тоже является важным параметром для определения качества. Внутренний контроль качества обычно затрагивает и *внутрилабораторную воспроизводимость*,  $R_w$ . *Внутрилабораторная воспроизводимость* показывает клиентам возможные отклонения в аналитических результатах, если одна и та же проба была предоставлена, например, в январе, июле или декабре. *Неопределенность измерения* указывает клиентам на возможные максимальные отклонения для однократного результата<sup>1</sup> от эталонного (референс) значения или от среднего значения другого компонента в процессе анализа той же пробы.

С лабораторной точки зрения, возможное отклонение от эталонного (референс) значения в отношении аналитического результата может быть описано посредством лабораторной лестницы (4), Рисунок 2.

### Лабораторная лестница

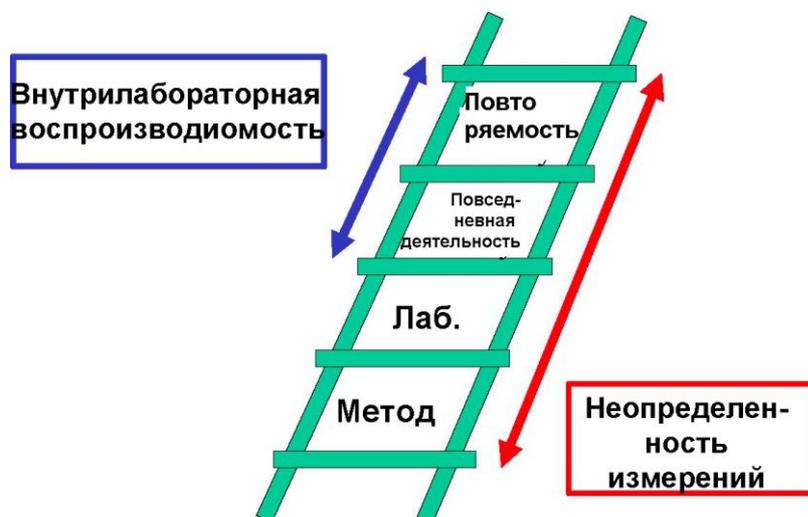


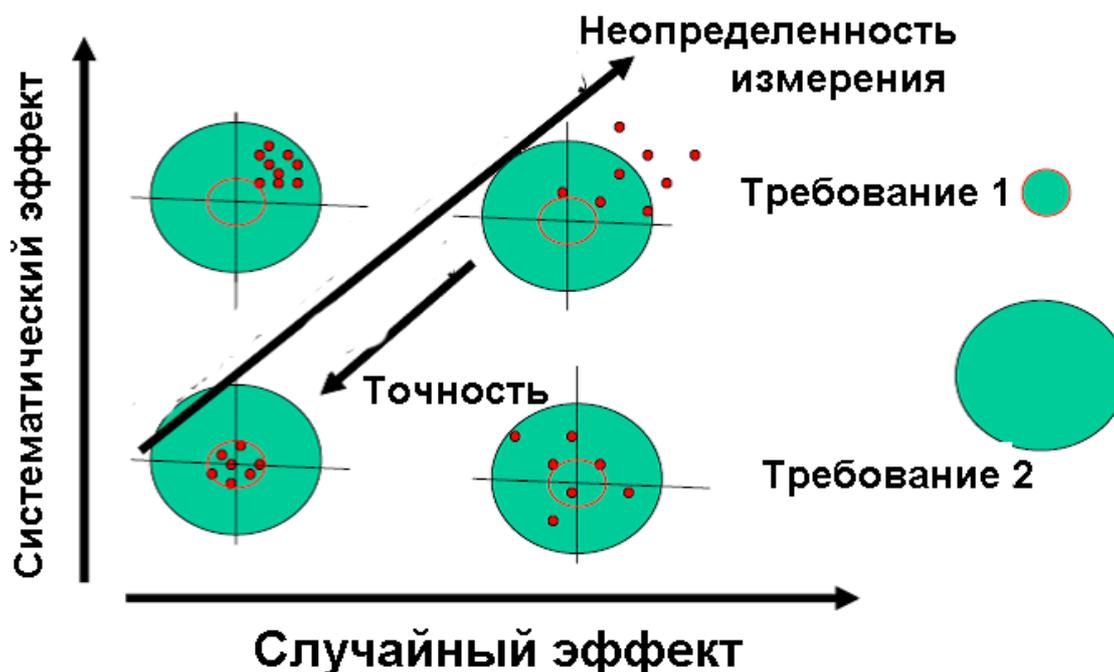
Рисунок 2. Специальная лестница, используемая в лаборатории для проведения измерений

<sup>1</sup> Или более точно на ряд возможных значений с определенной вероятностью, связанной с однократным результатом

- Шаг 1** Систематическая погрешность метода – систематический эффект, присущий используемому методу
- Шаг 2** Систематическая погрешность лаборатории – систематический эффект (для отдельной лаборатории)
- Шаг 3** Повседневные отклонения – комбинация случайных и систематических эффектов, присущих среди других факторов, временному эффекту
- Шаг 4** Повторяемость – случайный эффект, наблюдающийся между параллельными определениями, выполняемыми в течение короткого периода времени; неоднородность пробы, представляет собой один из компонентов повторяемости.

Для отдельных определений, касающихся пробы в отдельной матрице, четыре разнообразных шага по лестнице представляют собой следующее: 1) метод, как таковой, 2) метод, который используется в лаборатории, 3) повседневные лабораторный отклонения, 4) повторяемость пробы. Каждый из этих шагов по лестнице, подразумевает добавление своего собственного значения неопределенности. *Внутрилабораторная воспроизводимость*,  $R_w$ , состоит из шага 3 и шага 4 – повседневного отклонения и повторяемости. Повторные внутрилабораторные сличительные испытания способны продемонстрировать лабораторную погрешность, шаг 2, а при использовании разных методов также как и отклонения в систематической погрешности метода, шаг 1. *Неопределенность измерений* стандартно состоит из четырех шагов.

*Неопределенность измерения*, как и *точность*, таким образом, представляет собой совокупность случайных и систематических эффектов. Это показано на *Рисунке 3*, где также в виде маленького и большого зеленых кружков продемонстрированы разнообразные требования к неопределенности измерений. В качестве дополнительной литературы по вопросам, связанным с неопределенностью измерений мы рекомендуем ознакомиться с руководствами Нордтест (5) и Еврехим (6).



*Рисунок 3. Случайные и систематические воздействия на аналитические результаты и неопределенность измерения могут быть продемонстрированы посредством степени*

эффективности выполнения кем-либо целенаправленного задания – референс значение или истинное значение.

Каждая точка представляет собой аналитический результат, по которому подготавливается отчет. Два круга иллюстрируют разные требования к аналитическому качеству. В нижнем левом углу указано выполненное целевое требование 1, при этом требование 2 выполняется во всех случаях за исключением правого верхнего круга. Левый верхний угол представляет собой типичную ситуацию для большинства лабораторий.

### **Повторяемость и воспроизводимость**

Мы используем определение *повторяемость*, когда проба (или идентичные пробы) анализируются несколько раз за короткий промежуток времени (например, в течение одного и того же дня), одним специалистом, в одной лаборатории и при помощи одного и того же измерительного прибора. Разброс результатов при таких условиях является наименьшим из тех результатов, которые получит специалист - аналитик.

Мы используем определение *воспроизводимость*, когда проба анализируется при разнообразных условиях, например, когда анализы выполняются в разное время, несколькими специалистами, при помощи разнообразных приборов, разными лабораториями, используя одну и ту же аналитическую процедуру.

*Внутрилабораторная воспроизводимость* (промежуточная прецизионность) находится где-то между этими двумя крайними случаями.

### **Систематическая погрешность**

Систематическая погрешность прослеживается, когда есть тенденция к тому, что результаты всегда больше или меньше, чем референс (эталонное) значение.

Отклонения в систематической погрешности могут прослеживаться с течением определенного периода времени вследствие изменения инструментальных и лабораторных условий. Для незначительных изменений зачастую очень сложно определить является ли эффект случайным или систематическим.

Некоторые типичные источники систематических эффектов (7):

- Нестабильность проб, возникающая в течение периода между отбором проб и проведением анализа
- Неспособность определить все соответствующие формы аналита (вещества, определяемого при анализе)
- Помехи и т.д.

Ответная реакция на другое вещество в матрице вызывает эффект аналогичного типа.

Если угловой коэффициент калибровочной кривой отличается для калибровочных решений и натуральных проб, то это систематический эффект.

- Калибровка с систематической погрешностью

Если пробы и калибровочные стандарты обрабатываются разным способом, или если матрица отличается, это представляет собой потенциально серьезную причину для возникновения ошибки. Примеси, присутствующие в материале, используемом для подготовки калибровочных стандартов, конечно, являются другой потенциальной причиной систематического эффекта, также как если калибровочная кривая предположительно должна быть линейной при диапазоне концентраций, где это не может быть истиной.

- Контрольная поправка слишком высокая или слишком низкая

Если холостая проба и просто проба отличаются и не обрабатываются одинаковым способом.

### **Случайное отклонение и нормальное распределение**

Подсчитанные истинные случайные отклонения от нескольких источников могут быть описаны посредством нормального распределения. Нерегулярные и неконтролируемые

отклонения при условии ряда факторов, влияющих на аналитический результат, могут представлять из себя: незначительные расхождения в объемах добавленных реагентов, разное время реакции, разнообразное загрязнение от лабораторного оборудования и окружающей среды, нестабильность приборов, неточность при снятии показаний измерительного прибора, колебания температуры и разнообразные используемые калибровочные растворы и т.д.

Таблица 1. Пример лабораторных значений, полученных после проведения внутреннего контроля качества для раствора, в состав которого входит 60,0 мкг/л цинка.

64,5	66,3	61,1	59,7	57,4	56,2	58,4	58,2	63,0	59,5
56,0	59,4	60,2	62,9	60,5	60,8	61,5	58,5	58,9	60,5
61,2	57,8	63,4	60,2	61,5	62,3	60,5	61,7	64,0	62,7
61,0	65,4	60,0	59,2	57,0	62,5	57,7	56,2	62,9	62,5
56,5	60,2	58,2	56,5	64,7	54,5	60,5	59,5	61,6	60,8
58,7	54,4	62,2	59,0	60,3	60,8	59,5	60,0	61,8	63,8

В случае, если пробы анализируются несколько раз то, мы не получаем серию идентичных результатов. Значения в большей или меньшей степени распределяются в рамках определенных пределов. Когда результаты изменяются бессистемно, то мы неспособны предсказать в каком направлении и насколько. Каким образом мы можем описать распределение результатов и провести измерение случайных отклонений? Посредством визуальной оценки контрольных значений, представленных в *Таблице 1*, мы едва ли можем представить себе отдаленную картину отклонений аналитических результатов.

Графическое представление результатов поможет более четко представить степень распределения.

На рисунке 4 представлена гистограмма, где контрольные значения группируются в соответствии с их концентрациями. Каждая группа представлена в виде колонки, высота которой определяется на основании количества результатов для данной группы.

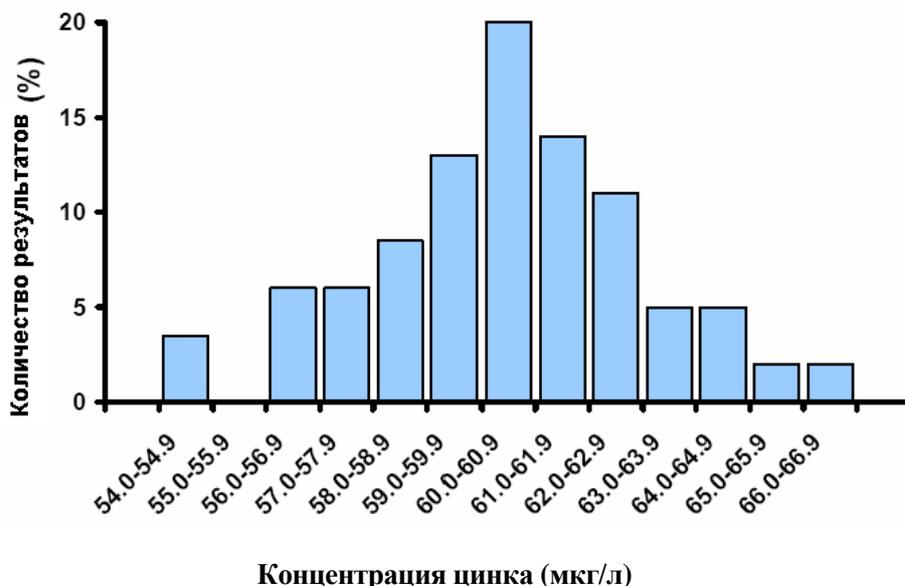


Рисунок 4. Гистограмма, демонстрирующая распределение контрольных значений, занесенных в таблицу, представленную выше. Результаты рассортированы по группам, определяемым по диапазону концентраций. Каждая группа представлена колонкой, высота которой представляет собой количество результатов в группе, рассчитанных в процентах от общего количества результатов.

В случае увеличения количества измерений, а также группировки значений в более узкие колонки, мы приблизимся к плавной кривой, продемонстрированной на Рисунке 5. Это пример кривой плотности распределения, так называемая кривая нормального распределения, составляющая основу контрольных карт, используемых при проведении внутреннего контроля качества.

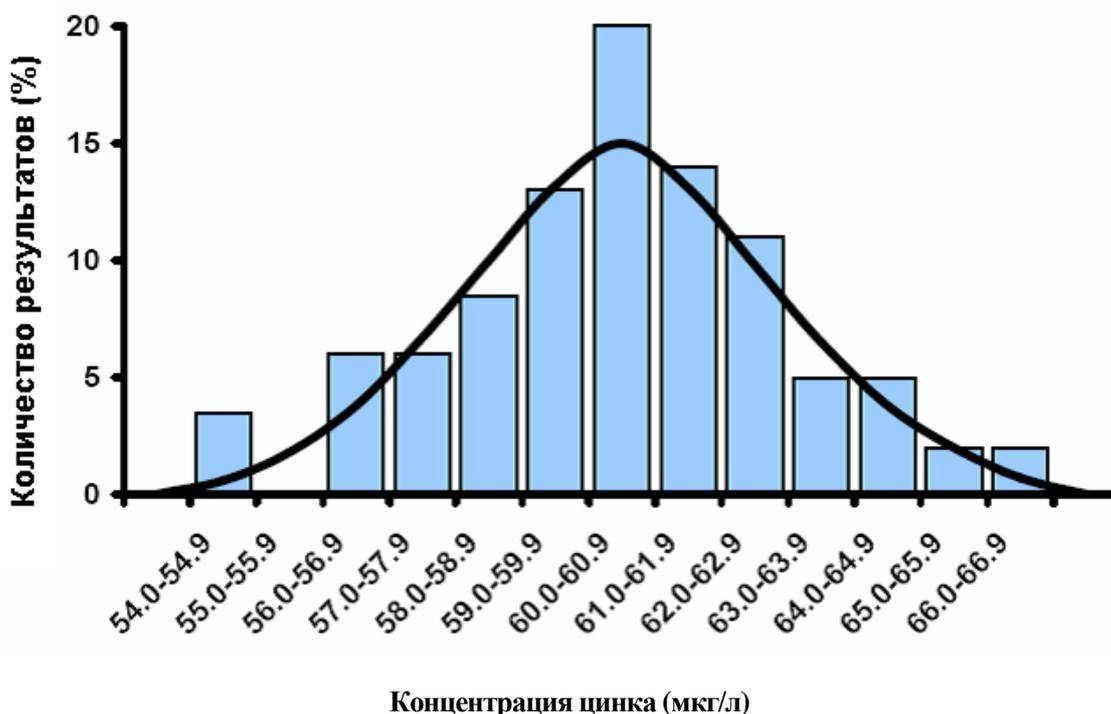
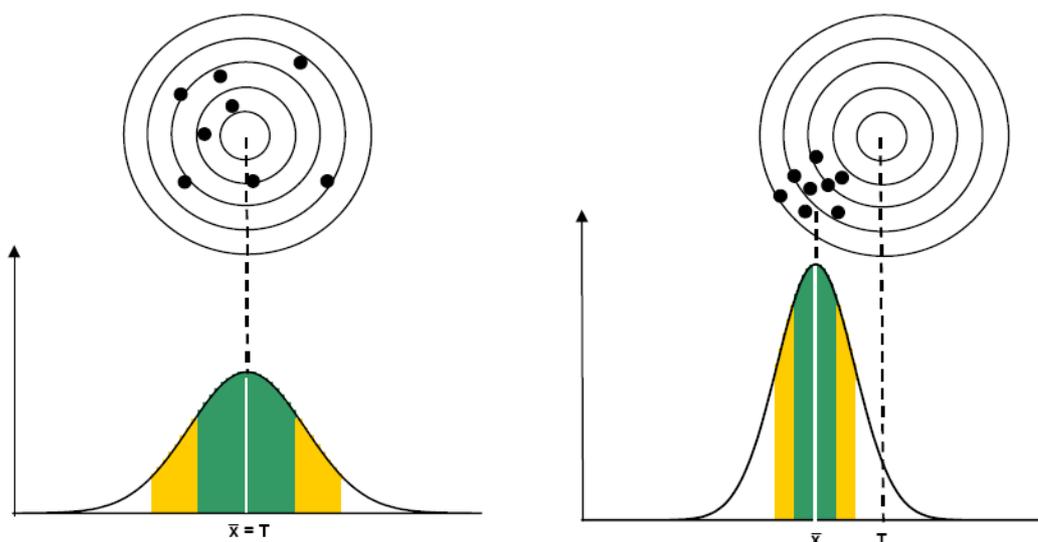


Рисунок 5. Взаимосвязь между кривой нормального распределения и гистограммой. Кривая распределения основывается на тех же данных, которые представлены на гистограмме (Рисунок 4).

Существует допущение, что в соответствии с кривой нормального распределения для обработки контрольных данных необходимо применение статистических методов. Однако, в течение продолжительного периода времени систематическая погрешность в лаборатории может изменяться, что влечет за собой увеличение (или уменьшение) контрольных значений по отношению к среднему значению. Эти результаты выходят за сферу статистического контроля, но могут быть приемлемы, если попадают в рамки предупредительных линий.

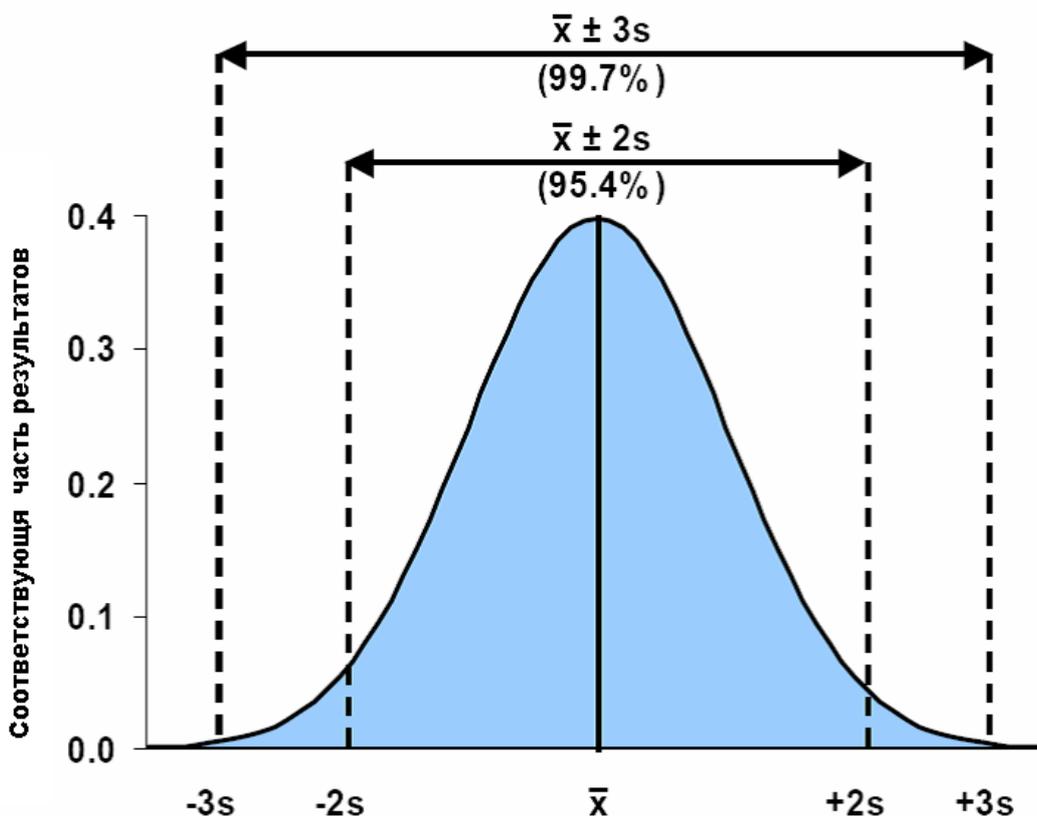
Когда результаты распределяются нормальным способом, среднее значение  $\bar{x}$  определяется позицией максимального значения на кривой. Форма кривой определяется на основании распределения единичных результатов, выраженных стандартным отклонением,  $s$ . Это продемонстрировано на Рисунке 6.



*Рисунок 6. Форма кривой нормального распределения зависит от распределения в рамках анализа, т.е. внутрилабораторной воспроизводимости: незначительная воспроизводимость подразумевает высокое стандартное отклонение, при этом соответствующая кривая довольно широкая (слева). При надлежащей воспроизводимости, стандартное отклонение является незначительным и кривая нормального распределения будет более узкой (справа). Максимальная позиция демонстрирует истинное значение анализа: на примере, представленном слева, среднее значение совпадает с истинным значением. На примере, представленном справа, результаты систематически получаются очень низкими ( $\bar{x}$  является средним значением, а  $T$  истинным или референс значением, при этом систематическая погрешность рассчитывается следующим образом  $\bar{x} - T$ ).*

На основании нормального распределения, мы можем рассчитать теоритическое распределение результатов вокруг среднего значения, см. *Рисунок 7*. Около 95 % всех результатов будут распределяться в пределах среднего значения  $\pm$  двукратное стандартное отклонение, а 99.7 % результатов распределяются в пределах  $\pm$  трехкратного стандартного отклонения. Эти свойства применяются при построении контрольных карт.

При подготовке отчета по внутрилабораторной воспроизводимости для клиентов, обычно мы указываем об этом при уровне достоверности, составляющем 95 %, что составляет  $\pm$  двукратное стандартное отклонение. Это означает, что в среднем около 19 результатов из 20 будут в рамках данного диапазона. Уровень достоверности равный 95% также зачастую выбирается, при подготовке отчетов для клиентов о расширенной неопределенности измерения, при этом для химических измерений принимается во внимание  $\pm$  двукратная совокупная стандартная неопределенность.



### Аналитический результат

Рисунок 7. Кривая нормального распределения, иллюстрирующая возможность размещения результатов в рамках установленных пределов ( $\bar{x}$  - среднее значение,  $s$  - стандартное отклонение).

## 3. Требования для аналитического качества

В данном разделе будет описано то, как специалист - аналитик может интерпретировать требование клиента к качеству в плане используемой системы внутреннего контроля качества, например, внутрилабораторной воспроизводимости ( $S_{Rw}$ ).

Аналитический результат, прямо говоря, никогда не может быть абсолютно «верным», так как у вас всегда будут получаться незначительно разные результаты, в случае, если Вы будете проводить одно и то же измерение дважды. Что возможно, так это представить результат с достаточно малой неопределенностью, т.е. результат «соответствующий цели». Таким образом, нам необходимо знать, каким образом будет использоваться результат перед тем, как мы сможем определить требования к качеству.

Рисунок 3 в Главе 2 демонстрирует то, что уровень качества, соответствующий одной цели не обязательно будет соответствовать другой цели. Также очень важно знать то, с какой целью будут использоваться данные, а не то какой потенциал лаборатории, в которой определяется качество. При этом необходимо отметить, то, что данные могут быть как очень плохими для того, чтобы быть полезными для каких-либо целей, так и слишком хорошими, что подразумевает собой дороговизну и отсутствие оперативности при получении таковых!

Пример: Анализ сбросов сточных вод обычно проводится с целью осуществления мониторинга сбросов, на предмет определения того превышают ли они допустимые пределы качества или нет. Эти концентрации относительно высокие по сравнению с теми, которые прослеживаются в незагрязненной реке или озере. Таким образом, требуемый предел определения может быть относительно высокий, при этом неопределенность измерения должна быть адекватной для обеспечения принятия правильного решения при сравнении результатов с допустимыми пределами концентраций.



Лица, использующие результаты должны быть уверены, что они могут доверять предоставляемым им данным, но во многих случаях их уровень знаний в данной области недостаточен для того, чтобы точно объяснить, что им необходимо и они полностью полагаются на лабораторию в том плане, что с ее помощью они получают правильный ответ, необходимый для решения их проблемы – что означает, что полученный результат соответствует поставленной цели. Основной задачей для лаборатории является определение того, что именно необходимо пользователю. Если лаборатория аккредитована, то согласно стандарту ИСО/МЭК 17025, требуется, чтобы до начала проведения любого анализа лаборатория оценила потребности потребителя.

К счастью большинству пользователей специфических параметров в специфической матрице, например, аммоний в питьевой воде, анализ требуется в аналогичных целях и таким образом, требования к качеству остаются такие же. Следовательно, сотрудникам лаборатории нет необходимости задумываться над этим вопросом каждый день, но при этом они могут разрабатывать свою программу по контролю качества таким образом, чтобы предоставляемые данные отвечали необходимому для этой цели уровню качества.

Но по-прежнему остается потребность в определении соответствующего уровня качества. В некоторых случаях, национальные или региональные органы власти определяют требуемый уровень качества для проведения нормативных анализов. Например, в Европейской директиве по питьевой воде 98/83/ЕС прописаны специальные требования по качеству. Если государственных или региональных требований по качеству не существует, то лаборатория должна разработать свои собственные требования, и предпочтительно, чтобы это осуществлялось при сотрудничестве с конечными пользователями результатов.

Опыт показывает, что неопределенность измерения во многих аналитических системах пропорциональна концентрации до тех пор, пока при низкой концентрации не будет достигнуто предельное значение, в то время как таковая остается постоянной, даже при понижении концентрации в пробе. Таким образом, требования, предъявляемые к качеству, зачастую состоят из двух наборов значений, один представляется в единицах измерения концентрации (описывающий предельный минимум неопределенности при низкой концентрации), а другой в процентах (описывающий пропорциональный компонент неопределенности при высоких концентрациях).

Требования для предельного минимума неопределенности зачастую описываются в виде пропорции (или процентного соотношения) концентрации, представляющей основной интерес. «Концентрация, представляющая основной интерес» может, например, представлять собой предел качества воды или аналогичную допустимую концентрацию.

Требование, предъявляемое к качеству, может выступать в качестве требования для неопределенности измерения, но обычно требования предъявляются, предусматривая определенные характеристики к качеству, которые можно измерять напрямую, например, посредством проведения внутреннего контроля качества. Для внутреннего контроля качества, характеристика качества должна попадать в рамки *внутрилабораторной воспроизводимости*,  $s_{Rw}$ . Пример, представленный далее по тексту, демонстрирует то, с каких требований по качеству необходимо начинать, а затем как оценивать требование для *внутрилабораторной воспроизводимости*, которая должна использоваться в рамках проведения внутреннего контроля качества.

Пример:

Давайте предположим, что нас попросили определить суммарный азот в сточных водах, при этом допустимый предел для суммарного азота в стоках, который Вы будете анализировать, составляет 10 мг/л.

Наша работа, как лаборатории заключается в обеспечении того, чтобы неопределенность нашего измерения могла быть настолько низкой, насколько мы на самом деле можем допустить для концентраций близких по значению к предельному значению равному 10 мг/л. Основная рекомендация во многих директивах ЕС заключается в том, что  $s_{Rw}$  составляет 5 % при низком уровне<sup>2</sup>.

Многие лаборатории в состоянии определить суммарный азот с относительным значением  $s_{Rw}$ , составляющим 5%. Вы должны быть уверены, что уровень качества выдаваемых Вами результатов является оптимальным при концентрациях близких к предельному значению. Таким образом, обоснованное требование заключается в том, чтобы проводить анализ при  $s_{Rw}$ , составляющем 5%, а не только при значении 10 мг/л, а также при уровне, который в два раза меньше, т.е. 5 мг/л. Максимальное требуемое значение  $s_{Rw}$ , измеренное в единицах концентрации, таким образом, будет составлять 5% от  $\frac{1}{2} * 10 \text{ мг/л} = 0,25 \text{ мг/л}$ .

---

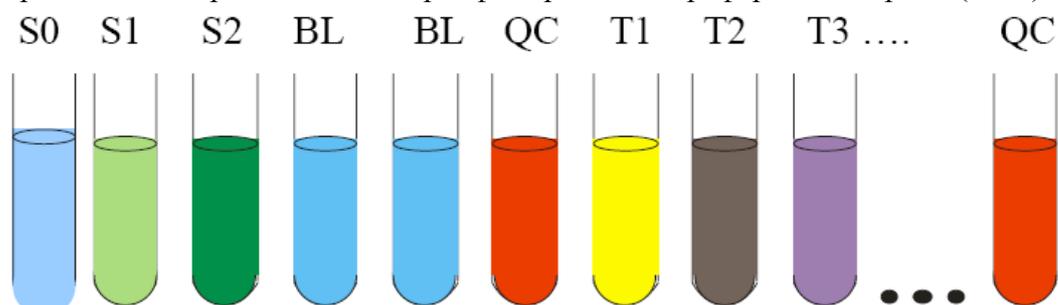
<sup>2</sup> Одним из примеров является директива ЕС по воде (8), где требуемая точность ( $2 s_m$ ) составляет 10 % от предельного значения для большинства параметров. Определение точности в директиве звучит следующим образом: «Точность это случайная погрешность, которая обычно выражается как стандартное отклонение (между или в пределах серии опытов) в рамках распределения результатов около среднего значения. Приемлемая точность должна быть в два раза больше стандартного отклонения.

Результат подразумевает следующие требования для  $s_{Rw}$ : 0,25 мг/л или 5%, в зависимости от того, какое значение будет выше. На практике это означает, что для всех концентраций ниже 5 мкг/л, требуемое значение  $s_{Rw}$  составляет 0,25 мг/л. От 5 мг/л и выше, требование подразумевает собой 5%  $s_{Rw}$ .

## 4. Принципы составления контрольных карт по качеству

В этом разделе описываются принципы составления контрольных карт по качеству, а также Ваша деятельность в лаборатории в процессе работы с пробами, составления карты контроля и оценки результатов.

Составление контрольных карт является мощным и в то же время простым инструментом для повседневного контроля качества в процессе обычной аналитической работы. Основанием для этого служит то, что контрольные пробы обрабатываются в лаборатории вместе со стандартными пробами в рамках осуществления аналитической работы (Рисунок 8). Материал для контрольных проб может представлять собой стандартные растворы, фактические пробы, предназначенные для проведения анализа, бланковые (холостые) пробы, местный контрольный материал и также сертифицированный референс материал (ГСО).



S0-S2	Стандартные растворы
BL	Бланковые пробы
QC	Пробы для контроля качества
T1	Пробы для анализа

Рисунок 8. Пример анализа двух контрольных проб, осуществляемого в рамках аналитической работы

Сразу после окончания аналитических работ, *контрольные значения* фиксируются на контрольной карте в виде графика. При подготовке отчета по контрольным значениям, мы рекомендуем следующее:

- предоставлять одно или более цифровых значений в сравнении с результатами теста;
- предоставлять также отчет о **значениях**, которые ниже предела отчетности (предел количественного определения)
- предоставлять отчет о **негативных значениях**

## Контрольная карта для средних значений: Zn

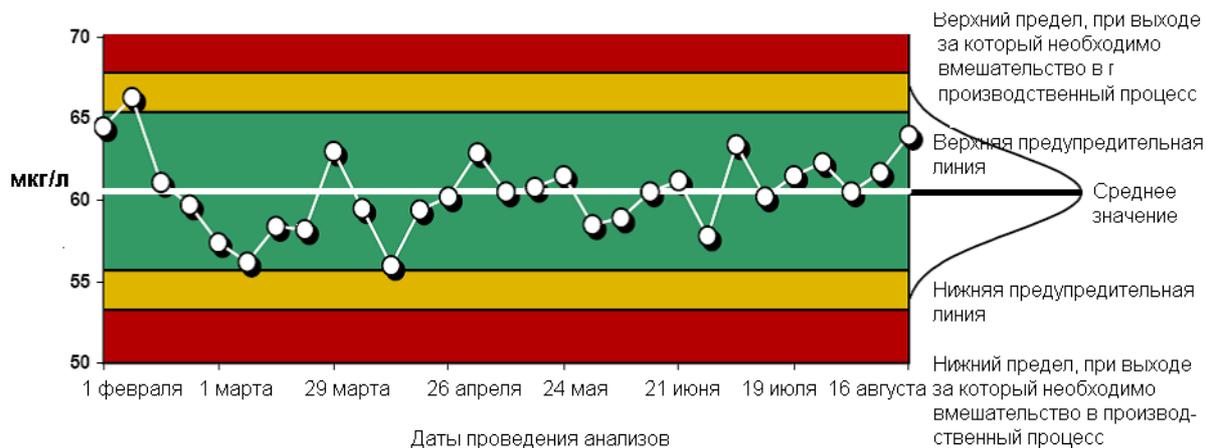
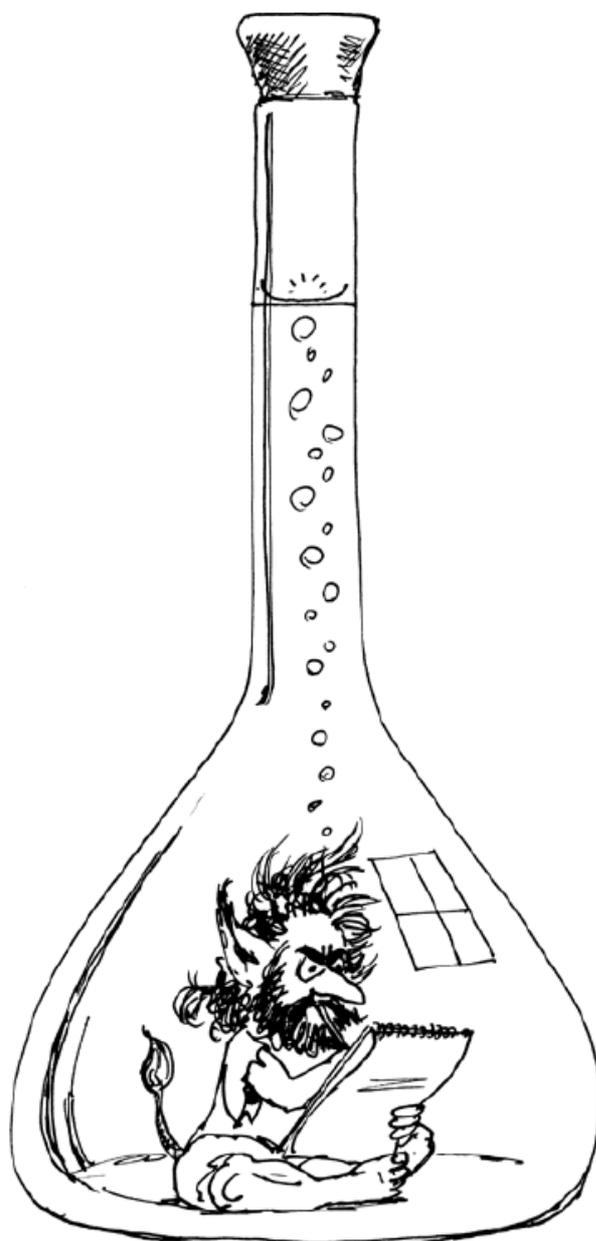


Рисунок 9. Соотношение между кривой нормального распределения и контрольной картой.

За основу для построения карты взяты статистические характеристики случайных отклонений, определенных кривой нормального распределения. Соотношение между кривой нормального распределения и эквивалентной контрольной картой (контрольной картой для средних значений) продемонстрировано на *Рисунке 9*.

Центральная линия (CL) на контрольной карте обозначает среднее значение контрольного значения или референс значение. Дополнительно к центральной линии, на контрольной карте обычно есть еще четыре линии. Две из которых, так называемые *предупредительные линии*, располагаются на расстоянии, составляющем  $\pm$  значение двукратного стандартного отклонения от центральной линии ( $CL \pm 2s$ ). При условии, что результаты распределены нормально, приблизительно 95 % результатов должны попадать в рамки данных пределов. Две другие линии на контрольной карте также размещены на расстоянии  $\pm$  значение трехкратного стандартного отклонения от центральной линии ( $CL \pm 3s$ ). Эти линии называются пределами, при выходе за которые, необходимо вмешательство в производственный процесс, при этом 99,7 % нормально распределенных данных должны попадать в рамки данных пределов. Согласно статистике, только три из 1000 измерений не попадают в рамки пределов, при выходе за которые, необходимо вмешательство в производственный процесс. В случае, если контрольное значение выходит за рамки вышеуказанных пределов, появляется высокая вероятность того, что анализ выполнен с ошибкой. Предупредительные линии и пределы, при выходе за которые, необходимо вмешательство в производственный процесс могут устанавливаться также, как описано ранее на основании используемого метода, *статистических контрольных пределов* или используя отдельные критерии качества – целевые контрольные пределы – см. Раздел 7. Использование контрольных карт, позволяет нам не терять бдительность, если контрольные значения выходят за рамки предупредительных линий или демонстрируют тенденцию к отклонению. Если значения выходят за рамки пределов, при выходе за которые, необходимо вмешательство в производственный процесс, то отчет по результатам не подготавливается – далее см. Раздел 9.



## 5. Разнообразные виды контрольных карт

*В данном разделе описываются разные виды контрольных карт, а также то, в каких случаях и для каких целей они должны использоваться.*

Следующие виды контрольных карт имеют очень важное значение, при использовании таковых для внутреннего контроля качества химических анализов:

- контрольная карта для средних значений
- контрольные карты изменения размаха, R или  $\sigma\%$

### КОНТРОЛЬНЫЕ КАРТЫ ДЛЯ СРЕДНИХ ЗНАЧЕНИЙ

*На контрольной карте для средних значений имеется центральная линия, верхняя и нижняя предупредительные линии, а также верхний и нижний пределы, при выходе за которые, необходимо вмешательство в производственный процесс.*

Одним из наиболее старых и простейших видов контрольной карты является контрольная карта для средних значений (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15), которая основывается на распределении контрольных значений вокруг истинного или ожидаемого значения. Такая карта может использоваться для мониторинга совокупности систематического и случайного эффектов для контрольных значений, на основании единичных результатов или на основании среднего значения ряда анализов. Используя референс материала, аналогичного стандартной пробе в виде контрольной пробы, систематическая погрешность может подвергаться мониторингу посредством сравнения среднего контрольного значения с референс значением в течение продолжительного периода времени.

Построение карты для значений холостой пробы является специальным методом использования контрольной карты для средних значений на основании анализа пробы, в которой предположительно содержится анализируемое вещество на очень низком уровне. При помощи этого метода можно получить специфическую информацию о загрязнении используемых реагентов, в также о статусе системы измерения. Даже если в процессе построения карты для значений холостой пробы стандартным образом вводятся значения концентраций, возможно также использовать значение измеряемого сигнала. При этом необходимо помнить, что на карту необходимо наносить как положительные, так и отрицательные контрольные значения. В идеальных случаях, центральной линией является нулевое значение. Однако, эмпирическое среднее значение может также использоваться в виде центральной линии.

Другим примером, служит карта степени извлечения. Аналитический процесс может быть протестирован на предмет воздействия на матрицу посредством определения степени извлечения разбавленных добавок стандартов в испытательных пробах (метод добавок). В этом случае, 100 % степень извлечения должна быть представлена в виде центральной линии.

Параметры калибровки, такие как угловые коэффициенты, поскольку они определяются ежедневно, могут также отслеживаться при помощи контрольной карты для средних значений.

## КОНТРОЛЬНЫЕ КАРТЫ ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМАХА

На контрольной карте изменения размаха ( $R, r\%$ ) имеется центральная линия, верхняя предупредительная линия, а также верхний предел, при выходе за который, необходимо вмешательство в производственный процесс. Контрольная карта для средних значений демонстрирует насколько хорошо контрольные значения (средние значения ряда анализов или единичных значений) размещаются в рамках контрольных пределов. Размах определяется как разность между наибольшим и наименьшим единичным результатом для двух или более отдельных проб. С целью практического применения контрольной карты изменения размаха в аналитической лаборатории в основном используется самая простая ее форма и только контрольное определение (в отношении проб, подлежащих анализу) в каждой серии анализа.

Наилучшие пробы, которые должны использоваться, представляют собой тестовые пробы, отобранные среди проб, которые должны анализироваться в процессе аналитической работы. Однако, концентрации могут варьироваться, потому что пробы отличаются при каждом анализе. Диапазон обычно пропорционален концентрации пробы (при уровнях достаточно превышающих предел чувствительности), при этом он должен подходить для использования контрольных карт, в которых контрольное значение представляет собой относительный диапазон  $r\%$  (см. Раздел 8).

Если для тестовых проб, проводятся разовые измерения, то контрольное значение для карты размаха должно основываться на разнице между разовыми определениями двух (или более) аликвот проб. Если с другой стороны, тестовая проба обрабатывается дважды, мы рекомендуем, чтобы контрольное значение основывалось на среднем значении дубликатных определений двух разных аликвот проб – т.е., количество измерений для стандартных тестовых проб аналогично количеству измерений для контрольных проб.



## **6. Разные виды контрольных проб**

*В данном разделе описывается наиболее часто встречающиеся виды контрольных проб, которые могут быть использованы при проведении контроля качества.*

В идеале контрольные пробы должны проходить полную процедуру измерения. Они также должны быть аналогичны тестовым пробам и быть стабильными в течение некоторого времени. Также необходимо наличие соответствующей концентрации анализируемого вещества и достаточного количества лет. Однако, это случается крайне редко и, таким образом, мы используем несколько видов контрольных проб:

- I Сертифицированный референс материал – матричный CRM (CRM)
- II Референс материал, стандартный раствор или местный материал
- III Бланковая (холостая) проба
- IV Тестовая проба

### **Контрольная проба, первого типа – сертифицированный референс материал – матричный CRM (CRM)**

Результаты, полученные на основании проведения повторных определений матричного CRM, могут показать явные признаки любого систематически проявляющегося эффекта (систематическая погрешность). Повторные определения в рамках каждой аналитической обработки предоставляют возможность использования стандартного отклонения (или диапазона), в качестве оценки повторяемости измерения. Однако, при использовании CRM, как правило, воспроизводимость по сравнению с результатами, полученными при обработке рутинных проб получается лучше, по причине более оптимальной однородности.

CRM не всегда доступен для желаемой матрицы пробы или диапазона концентрации. Однако, он всегда прост в использовании, а на основании полученных результатов можно незамедлительно получить информацию как о систематически проявляющемся эффекте, так и о случайном эффекте. Более того, результаты обеспечивают лабораторию возможностью производить расчет неопределенности своих измерений, а также сравнивать свою производительность с производительностью лабораторий, осуществляющих сертификацию (см. Раздел 11). Таким образом, CRM рекомендуется для использования настолько часто, насколько это возможно с практической и экономической точек зрения.

CRM приобретается в виде, уже готовом к использованию или требующем прохождения определенной подготовительной процедуры.

*Данный вид контрольной пробы подходит для составления контрольных карт для средних значений, а при осуществлении многократных анализов, также и для контрольных карт изменения размаха.*

### **Контрольная проба, второго типа – стандартные растворы, местный или референс материал**

Контрольная проба второго типа может аналогично пробе первого типа показать явные признаки любого систематически проявляющегося эффекта, а также случайно проявляющегося эффекта.

В случае, если в рамках проведения первоначальной валидации метода было доказано, что случайные эффекты, выявленные в процессе анализа контрольных проб,

приблизительно такие же, как и для тестовых проб, то такой вид контроля может напрямую обеспечить измерение внутрилабораторной воспроизводимости. Однако, во многих случаях распределение аналитических результатов в отношении искусственной и натуральной пробы не будет одинаковым; таким образом при возможности всегда лучше выбирать стабильную натуральную контрольную пробу.

Контрольная проба второго типа обычно приготавливается непосредственно лабораторией. Это может быть либо стабильная, однородная тестовая проба либо искусственная проба. Стандартные растворы, конечно, могут быть приобретены и у внешних поставщиков, но обычно они приготавливаются на местном уровне. Для местного матричного материала лаборатория сама отбирает натуральные пробы (или отбирает их из проб, полученных для проведения анализа), удостоверившись при этом, что отобранный объем достаточен для нескольких лет. Искусственный местный материал приготавливается из чистых химических препаратов и очищенного растворителя (например, воды) моделируя матрицу для тестовых проб. Особое внимание необходимо уделить приготовлению данного вида контрольной пробы – мы рекомендуем, чтобы расширенная неопределенность номинального значения для искусственной контрольной пробы была меньше, чем одна пятая от значения стандартного отклонения, используемого для составления контрольной карты.

Очень важно, чтобы химические препараты, используемые для приготовления искусственных материалов, отличались от тех, которые используются для калибровки метода. Отличие также может заключаться в том, что химические препараты приобретаются у разных поставщиков или же для анионов и катионов, для которых используются разные соли; например, для нитрата, для калибровки используется соль Na, а для контроля соль K. Многие лаборатории готовят запасные контрольные растворы, которые разбавляются ежедневно или через определенные промежутки времени, в соответствии с процедурами, используемыми лабораторией для поддержания стабильности разбавленных растворов. Если для калибровки и контроля используются одни и те же химические препараты, или препараты более низкого качества, и те же самые запасные растворы то, любая погрешность при подготовке или чистота химикатов заметна не будет.

*Данный вид контрольной пробы подходит для контрольных карт для средних значений, и при выполнении ряда анализов, также и для контрольных карт изменения размаха.*

### **Контрольная проба, третьего типа – бланковая (холостая) проба**

Контрольная проба третьего типа может использоваться в отношении контроля над пределами чувствительности. Более того, данный вид контрольных проб используется для выявления загрязнения. Погрешности в холостой пробе по реагенту влекут за собой проявление систематических эффектов (погрешности) при низких концентрациях, которые также могут определяться при помощи контрольных проб третьего типа.

Контрольная проба третьего типа представляет собой бланковую (холостую) пробу, используемую для контрольной поправки согласно процедуре для проведения анализа. Таким образом, никаких дополнительных анализов для подготовки контрольной карты для бланковой пробы не требуется.

*Контрольные карты для средних значений должны использоваться, а карты изменения размаха могли бы использоваться для данного вида контрольной пробы.*

### **Контрольная проба, четвертого типа – тестовая (рядовая) проба**

Контрольная проба четвертого типа используется, когда распределение контрольной пробы первого типа или второго типа меньше, чем распределение для тестовых проб, например, если в наличии имеется только искусственный или гомогенизированный сертифицированный референс материал (CRM). Также это очень ценится тогда, когда в наличии нет стабильной контрольной пробы (второго типа) – типичные примеры – это определение растворенного кислорода и хлорофилла *a*. Параллельные измерения представляют собой реалистичную картину диапазона случайных отклонений для естественных проб.

Контрольная проба в основном отбирается случайным образом из тестового материала, предоставленного в лабораторию для проведения измерений.

Если искусственная проба используется для построения контрольной карты для средних значений то, неплохо было бы включить сюда и контрольную пробу четвертого типа, если повторяемость для искусственных и рутинных проб различна.

*Для данного типа контрольных проб используются контрольные карты изменения размаха в процентах (r%). Контрольные карты изменения размаха также могут использоваться, если концентрация тестовых проб, используемых в виде контрольных проб изо дня в день, остается неизменной.*



## 7. Установление контрольных пределов

В данном разделе представлено описание того, как определять центральную линию и устанавливать контрольные пределы для контрольных карт средних значений и контрольных карт изменения размаха.

Контрольные пределы могут устанавливаться согласно процедуре, предусматриваемой для аналитического метода, используемого независимо от требования, предъявляемого к аналитическому качеству – *пределы статистического контроля*. Это наиболее общепризнанный метод для установления пределов. В альтернативе можно начать с аналитических требований или преднамеренного использования результатов. Так, на основании требования к *внутрилабораторной воспроизводимости* оцениваются и затем устанавливаются контрольные пределы – *целевые контрольные пределы*. Во многих случаях, возможно, трудно получить специфические требования и поэтому мы рекомендуем использовать *пределы статистического контроля*.

### Установление контрольных пределов и определение центральной линии на контрольной карте для средних значений

Определение контрольных пределов может основываться на методе реализации – **пределы статистического контроля** или согласно требованию, предъявляемому к *внутрилабораторной воспроизводимости* – **целевые контрольные пределы**.

Пределы статистического контроля	Целевые контрольные пределы <sup>3</sup>
Контрольные пределы устанавливаются на основании аналитической обработки контрольной пробы.	Контрольные пределы устанавливаются на основании требования, предъявляемого к аналитическому качеству.
Принимая во внимание продолжительный период времени, например год, стандартное отклонение $s$ рассчитывается на основании контрольных значений.	Стандартное отклонение для контрольной карты, $s$ , оценивается на основании требования, предъявляемого к $s_{R_{\text{вн}}}$ .
Предупредительные линии в таком случае будут $+2s$ и $-2s$ .	Предупредительные линии в таком случае будут $+2s$ и $-2s$ .
Пределы, при выходе за которые необходимо вмешательство в производственный процесс будут $+3s$ и $-3s$ .	Пределы, при выходе за которые необходимо вмешательство в производственный процесс будут $+3s$ и $-3s$ .

Центральная линия на контрольной карте может быть рассчитана в виде среднего значения контрольных значений или референс значений для контрольной пробы. Во многих случаях используется центральная линия в виде среднего значения.

Центральная линия в виде среднего значения	Центральная линия в виде референс значения
--	--

<sup>3</sup> На примере, представленном далее по тексту, мы предполагаем, что количество проб, анализируемых для контрольных значений аналогично числу проб, используемых для каждодневных измерений. Однако, если, контрольное значение основывается на параллельных измерениях (среднее значение двух величин), а стандартный результат основывается на единичной пробе, и большая часть распределения представляет собой воспроизводимость то, значение  $s$ , используемое для определения пределов должно быть сокращено.

Среднее значение рассчитывается на основании контрольных значений, полученных за продолжительный период времени, например год. Центральная линия определяется для данного среднего значения.	Контрольная проба представляет собой референс материал или материал, обладающий специальными характеристиками. Центральная линия, в таком случае, устанавливается для номинального значения
--	---

В случаях, представленных далее, контрольные пробы представляют собой идеальные контрольные пробы аналогичные рядовым пробам и подлежащие прохождению через все этапы аналитической процедуры и, таким образом, целевое значение  $s_{Rw}$  может быть использовано для установления целевых лимитов. Примеры, имеющие отношение к нижеприведенным данным, представлены в Разделе 14.

**Случай 1. Пределы статистического контроля и центральная линия в виде среднего значения** - см. также Пример 3 и Пример 4.

Требование, предъявляемое к *внутрилабораторной воспроизводимости* не установлено, а метод реализуется при использовании значения  $s_{Rw} = 6 \%$ . Предупредительные линии устанавливаются для значения двукратного стандартного отклонения,  $\pm 12 \%$ , а пределы при выходе за которые требуется вмешательство в производственный процесс устанавливаются для значения трехкратного стандартного отклонения,  $\pm 18 \%$ . Среднее значение для контрольной пробы составляет 59,2 мкг/л, таким образом,  $\pm 12 \%$  равно  $\pm 7,1$  мкг/л, а  $\pm 18 \%$  равно  $\pm 10,7$  мкг/л. Предупредительные линии должны находиться в пределах  $59,2 \pm 7,1$  мкг/л (52,1 и 66,3 мкг/л), а пределы при выходы за которые требуется вмешательство в производственный процесс должны находиться в рамках  $59,2 \pm 10,7$  мкг/л (48,5 и 69,9 мкг/л).

**Случай 2. Пределы статистического контроля и центральная линия в виде референс значения.**

Если среднее значение очень близко к номинальному значению или референс значению, то могут использоваться пределы статистического контроля, или же рекомендации, представленные в отношении случая 4.

**Случай 3. Целевые контрольные пределы и центральная линия в виде среднего значения** – см. также Пример 1 и Пример 2.

Требование, предъявляемое к *внутрилабораторной воспроизводимости*, представляет собой  $s_{Rw} = 5 \%$ , при этом метод используется при низких значениях  $s_{Rw}$ . Предупредительные линии устанавливаются для значения двукратного стандартного отклонения требования,  $\pm 10 \%$ , а пределы при выходы за которые требуется вмешательство в производственный процесс устанавливаются для значения трехкратного стандартного отклонения,  $\pm 15 \%$ . Среднее значение для контрольной пробы составляет 59,2 мкг/л, таким образом,  $\pm 10 \%$  равно  $\pm 5,9$  мкг/л, а  $\pm 15 \%$  равно  $\pm 8,9$  мкг/л. Предупредительные линии должны находиться в пределах  $59,2 \pm 5,9$  мкг/л (53,3 и 65,1 мкг/л), а пределы при выходы за которые требуется вмешательство в производственный процесс должны находиться в рамках  $59,2 \pm 8,9$  мкг/л (50,3 и 68,1 мкг/л).

Случай 4. **Целевые контрольные пределы и центральная линия в виде референс значения** – см. также Пример 5 и Пример 7.

Требование, предъявляемое к *внутрилабораторной воспроизводимости*, представляет собой  $s_{Rw} = 5 \%$  при этом метод используется при низких значениях  $s_{Rw}$ . Предупредительные линии устанавливаются для значения двукратного стандартного отклонения требования,  $\pm 10 \%$ , а пределы при выходы за которые требуется вмешательство в производственный процесс устанавливаются для значения трехкратного стандартного отклонения,  $\pm 15 \%$ . Среднее значение для контрольной пробы составляет 59,2 мкг/л, при этом референс значение составляет 60,0 мкг/л, таким образом предупредительные линии должны находиться в пределах  $60,0 \pm 6,0$  мкг/л (54,0 и 66,0 мкг/л), а пределы при выходы за которые требуется вмешательство в производственный процесс должны находиться в рамках  $60,0 \pm 9$  мкг/л (51,0 и 69,0 мкг/л).

### **Установление контрольного предела на контрольной карте изменения размаха или контрольной карте изменения размаха в процентах**

Для контрольной карты размаха у нас есть только верхние пределы – они всегда положительные. Контрольные пределы могут основываться на эффективности метода и – **пределы статистического контроля** или согласно аналитическому требованию – **целевые контрольные пределы**. Пределы статистического контроля рассчитываются на основании измеренного среднего диапазона. Целевые контрольные пределы рассчитываются на основании значения стандартного отклонения, например цель для повторяемости (11). Коэффициенты (2,83 и 3,69), используемые для расчета контрольных пределов можно найти в таблице 4, Раздел 13, при этом основание для получения этих нечетных коэффициентов представлено в комментариях к таблице 4.

<b>Пределы статистического контроля</b>	<b>Целевые контрольные пределы</b>
Контрольные пределы устанавливаются на основании аналитической обработки контрольной пробы.	Контрольные пределы устанавливаются на основании требования, предъявляемого к повторяемости.
Принимая во внимание продолжительный период времени, рассчитывается средний диапазон.	Согласно требованию, стандартное отклонение $s$ , оценивается для данной контрольной карты.
Для параллельных измерений ( $n=2$ ), $s =$ средний диапазон /1,128	Для $n=2$
Центральная линия представляет собой средний диапазон.	Центральная линия составляет 1,128 $s$ .
Верхняя предупредительная линия в таком случае будет +2,83 $s$ .	Верхняя предупредительная линия в таком случае будет + 2,83 $s$ .
Верхний предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс будет + 3,69 $s$ .	Верхний предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс будет + 3,69 $s$ .

Случай 1. **Пределы статистического контроля** – см. также Пример 3 (R) и Пример 6 (r%) в Разделе 14.

Средний диапазон за определённый период времени составляет 0,402 % (абс). Стандартное отклонение, таким образом, составляет  $0,402/1,128 = 0,356$ . Предупредительная линия для карты изменения размахов затем будет определена при  $+ 2,83 \cdot 0,356 = 1,0$  %, а предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс будет составлять  $3,69 \cdot 0,356 = 1,3$  %.

## Случай 2. Целевые контрольные пределы.

*Предел повторяемости,  $r$*  зачастую учитывается в стандартных методах, а в данном случае как 1 % (в 19 случаях из 20 разница между двумя результатами должна быть меньше, чем 1 %). На основании данного предела, стандартные отклонения повторяемости рассчитываются как  $s_r = r/2,8^4 = 0,357$  %. Предупредительная линия для карты изменения размахов будет установлена при значении  $+ 2,83 \cdot 0,357 = 1,0$  %, а предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс будет составлять  $3,69 \cdot 0,357 = 1,3$  %.

---

<sup>4</sup> Значение 2.8 получено на основании закона распространения ошибок, при пределе повторяемости равном  $2 \cdot \sqrt{2} \cdot s$

## Целевые контрольные пределы – оценка значения $s$ для контрольной пробы

Когда для контрольной пробы подразумевается полный аналитический процесс, начиная от поступления пробы в лабораторию до подготовки аналитического отчета, то в таком случае контрольные значения могут продемонстрировать *внутрилабораторную воспроизводимость*,  $s_{Rw}$ , и существует возможность для сравнения полученного значения  $s_{Rw}$  с имеющимся требованием.

С большинством других контрольных проб, как например стандартные растворы, бланковые пробы, полученное стандартное отклонение составляет лишь часть  $s_{Rw}$ . Теперь специалист - аналитик должен провести оценку того, является ли полученное значение  $s$  по контрольной пробе, достаточно низким для того, чтобы соответствовать аналитическому требованию – см. Раздел 3.

## Рекомендации

**Начало реализации контроля качества** - для того, чтобы начать осуществлять контроль качества нового метода, необходимо провести оценку предварительных контрольных пределов и центральной линии на основании около 25 контрольных значений. Только через продолжительный период времени, например один год, можно зафиксировать контрольные пределы и позиции центральной линии. Эта *предварительная* предупредительная линия и предел, при выходе за который необходимо внедрение в производственный процесс могут также основываться на результатах, полученных после осуществления валидации метода.

**Фиксированные контрольные пределы** – мы рекомендуем фиксированные пределы, а не пределы, которые постоянно изменяются для стабильных проб, используемых для контроля качества. С целью получения надежных пределов статистического контроля, рассчитанное стандартное отклонение должно основываться на контрольных значениях, полученных на протяжении периода, составляющего один год, при этом количество контрольных пределов, как минимум должно составлять 60. Если период времени короче, то обычно получается слишком низкое значение стандартного отклонения, по причине того, что не все отклонения принимаются в расчет.

**Фиксированная центральная линия** – мы рекомендуем использовать фиксированную центральную линию. Для получения надежной центральной линии оптимальным периодом считается период равный одному году. Если период времени короче, то оценка попросту может быть довольно нестабильной.

**Параллельные анализы/пробы** – мы также рекомендуем использовать аналогичное количество субпроб как для рутинных проб, так и для контрольных проб – если мы подготавливаем отчет по среднему значению для параллельных анализов (например, полный процесс) то, на контрольной карте для средних результатов тестовых проб мы также должны указать среднее значение по результатам параллельных анализов для контрольной пробы. Если контрольная проба анализируется несколько раз в рамках одного и того же исследования, то на контрольной карте для средних значений необходимо указать либо одно, либо все контрольные значения.

**Многоэлементные анализы** – когда измеряется большое количество анализируемых веществ в рамках одного и того же аналитического исследования контроля качества, например, при помощи индуктивно-связанной плазмы (ICP), рентгеновской флуоресценции (XRF), газовой хроматографии (GC), мы настоятельно рекомендуем использовать целевые контрольные пределы или расширенные статистические

пределы для тех анализируемых веществ, которые менее значимы. Если, например, определяются 20 анализируемых веществ<sup>5</sup> и при этом для всех анализируемых веществ применяются пределы статистического контроля, можно ожидать, что в среднем одно контрольное значение (составляющее 5 % от всех контрольных значений) будет выходить за предупредительные линии при каждом аналитическом исследовании. Также приблизительно в 1 из 17 аналитических исследованиях контрольное значение для одного из анализируемых веществ будет выходить за границы пределов, при выходе за которые необходимо вмешательство в производственный процесс, что может быть необоснованно в отношении стандартной интерпретации результатов с практической точки зрения.

## 8. Установление программы по контролю качества

*В данном разделе описывается то, каким образом необходимо начинать устанавливать программу по контролю качества в отношении процедуры измерения: выбор определенного количества контрольных проб, типа контрольной карты и периодичности проведения контрольных анализов.*

### Пример установления программы по контролю качества (определение кадмия (Cd) в пресной воде)

Процесс установления программы по контролю качества лучше всего может быть описан на практическом примере: концентрация кадмия нормально может варьироваться в пределах от 0,01 мкг/л до 100 мкг/л в различных видах вод. Для контроля качества, связанного с определением кадмия в пресной воде, используя Аналитический лабораторный метод индуктивно связанной плазмы/масс-спектрометрии (уровень определения составляет 0,01 мкг/л) мы выбрали следующие контрольные пробы, а именно:

Контрольные пробы	Контрольные карты	Контрольные пределы	Центральная линия
Сертифицированный референс материал, Cd: 2,28 мкг/л (тип I)	Контрольная карта для средних значений	Статистические	Референс значение
Стандартный раствор, Cd: 20 мкг/л (тип II)	Контрольная карта для средних значений	Статистические	Среднее значение
Местный материал, Cd: 0,10 мкг/л (тип II)	Контрольная карта для средних значений	Целевые	Среднее значение
Параллельные анализы тестовых проб воды в двух диапазонах концентрации, (тип IV)	Контрольная карта изменения размаха в процентах	Целевые	Целевое значение $s_r \cdot 1,128$

<sup>5</sup> Этот прием применяется при проведении независимых измерений, а также при измерениях, которые частично коррелируются, как например при использовании индуктивно-связанной плазмы (ICP), рентгеновской флуоресценции (XRF) и т.д.



По причине довольно широкого диапазона концентраций в рутинных пробах, мы выбрали три пробы для контроля качества I и II типов. Стандартный раствор в объеме 20 мкг/л приготавливается из резервного раствора, который не является резервным раствором, используемым при приготовлении калибровочных растворов. Местный материал - окисленная вода из озера, был приготовлен для контроля качества результатов определения низкого содержания Cd в пресной воде. Для проведения непосредственной проверки систематических эффектов в рамках нашей процедуры измерения мы используем сертифицированный референс материал с сертифицированным содержанием Cd в объеме  $2,279 \pm 0,096$  мкг/л.

Для того, чтобы получить реальную картину повторяемости для тестовых проб, мы случайным образом выбираем две пробы в процессе проведения каждого аналитического исследования, что позволяет определить два диапазона концентраций, при этом данные пробы анализируются как параллельные (две разные пробирки в автоматическом пробоотборнике).

При измерении Cd, используя индуктивно-связанную плазму (ICP) – массовую спектрометрию (MS) мы можем провести по максимуму до 200 измерений при проведении каждого аналитического исследования. В начале и конце каждого аналитического исследования, мы анализируем сертифицированный референс материал, стандартный раствор, местный материал и калибровочные стандарты. Для проверки дрейфа относительно показаний первоначально снятой градуировочной кривой в процессе исследования, обычно мы анализируем одну из наших контрольных проб приблизительно в каждых 20 анализах.

Все результаты, полученные в отношении контрольных проб, указываются на контрольных картах для средних значений, используя нашу систему LIMS. Результаты параллельных анализов, полученные в рамках проведения анализа рутинных тестовых проб, указываются на контрольной карте изменения размахов в процентах.

### **Практические аспекты, которые необходимо учитывать при установлении программы по контролю качества**

Валидация метода обычно проводится до того, как будет одобрена процедура измерения. При установлении программы по составлению контрольных карт, (как например, выбор контрольных проб, вида контрольных карт и определение периодичности проведения контроля) результаты первоначальных исследований для определения производительности аналитического метода могут представлять собой

ценную справочную информацию, например, о диапазоне концентрации, стабильности и систематических эффектах. Особенно, внутрिलाбораторная воспроизводимость измерений при разных концентрациях, полученная на протяжении более долгого периода времени при валидации метода, формирует первое основание для осуществления ежедневного контроля.

**Диапазон концентраций** - При проведении анализа экологических проб, концентрации анализируемого вещества могут изменяться в значительной степени. В таких случаях возможно будет обязательным использование отдельных контрольных карт для средних значений для разнообразных уровней концентрации.

**Контрольная карта изменения размаха для тестовых проб** – с целью осуществления мониторинга повторяемости, используя контрольные карты изменения размаха (просто контрольная карта изменения размаха или контрольная карта изменения размаха в процентах), мы рекомендуем дважды анализировать тестовые пробы при каждом аналитическом исследовании. Тестовая проба выбирается случайным способом, при этом также изучается диапазон концентрации и матричные отклонения анализируемого вещества.

**Периодичность проведения контрольных анализов** - в основном, как минимум, одна контрольная проба должна быть проанализирована в рамках каждого аналитического исследования на предмет определения возможности возникновения систематических эффектов, например на основании калибровки. Стабильность системы измерения может определенным способом влиять на периодичность проведения контрольных анализов. В случае возникновения погрешностей, вызванных дрейфом относительно показаний первоначально снятой градуировочной кривой, возможно, будет необходимо, чтобы количество контрольных проб, подлежащих анализу в рамках каждого аналитического исследования, было выше, чем количество, необходимое при стабильных условиях измерения. Принцип, которым руководствуются при принятии решения в отношении того, сколько раз необходимо проанализировать контрольную пробу в рамках каждого аналитического исследования, заключается в том, чтобы все измерения, осуществляемые после измерения последней одобренной пробы в рамках контроля качества, также могли быть проанализированы повторно.

Периодичность проведения проверок, таким образом, определяется на основании баланса между стоимостью самой проверки и стоимостью повторяющихся анализов. При использовании автоматических анализаторов, например на протяжении ночи, в рамках каждого аналитического исследования возможно проведение анализа нескольких контрольных проб.

**Положение контрольных проб при проведении аналитического исследования** – в принципе, анализ контрольных проб должен проводиться в случайном порядке с целью сокращения любых систематических эффектов (погрешностей). Однако, мы рекомендуем, чтобы контрольные пробы анализировались как минимум в начале каждого исследования и перед окончанием аналитического исследования, в случае, если дрейф относительно показаний первоначально снятой градуировочной кривой в рамках аналитического процесса может повлечь за собой возникновение погрешностей.

**Оптимальный баланс между результатами по контролю качества и тестовыми пробами** определяет контроль качества соответствующий заданным целям. В данном примере, Cd в пресной воде, мы используем несколько контрольных проб, но во многих случаях достаточно и меньшего количества контрольных проб.

**Программа по контролю качества в рамках описания метода и руководства по качеству**

Принципы программы по контролю качества, охватывающие практические моменты, упомянутые выше, должны быть описаны в руководстве по контролю качества, используемом в лаборатории. Процедуры по контролю качества должны быть также детально представлены в процедуре для каждого аналитического метода.

Прежде всего, измерения, проводимые в рамках контроля качества должны соответствовать целям проводимых анализов.

## 9. Повседневная интерпретация результатов контроля качества

В данном разделе описывается то, каким образом происходит интерпретация результатов после каждого аналитического исследования. Можем ли мы подготовить отчет по результатам или нет? Выходит ли данный метод за пределы статистического контроля?



На практике процедура по регистрации контрольных данных заключается в письменном оформлении всей информации, которая может быть важна для интерпретации контрольных данных. Типичными примерами может служить подготовка новых резервных или контрольных растворов, изменение реагентов, изменение измерительного модуля, а также возникновение проблем с измерительными приборами. Если вся информация задокументирована должным образом, это означает, что в последующем можно будет проверить условия, необходимые для проведения анализов, когда например, ситуация выходит за рамки контроля.

Для каждой серии анализов, стандартно существует одно контрольное значение для каждой контрольной карты. В рамках повседневной работы необходимо контролировать то, не выходит ли контрольное значение за рамки контрольных пределов или то, изучаются ли в рамках контрольных значений определенные систематические пробы в течение более продолжительного периода времени.

### Повседневная интерпретация

Существует три возможных случая:

1. Метод находится в рамках контроля
2. Метод находится в рамках контроля, но долгосрочная оценка показывает, что метод *выходит за рамки статистического контроля*
3. Метод выходит за рамки контроля

1. Метод **находится в рамках** контроля, если:



- контрольное значение находится в рамках предупредительных линий



- контрольное значение находится между предупредительной линией и пределом, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс, при этом два предыдущих контрольных значения находились в пределах предупредительных линий

В этом случае специалист-аналитик может подготовить отчет об аналитических результатах.

2. Метод находится **в рамках контроля**, но может рассматриваться, как метод, который **выходит за рамки статистического контроля**, если все контрольные значения находятся в пределах предупредительных линий (максимум одно из трех последних может находиться между предупредительной линией и пределом, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс), а также если:

-  • семь контрольных значений в последовательном порядке постепенно уменьшаются или увеличиваются (7)
-  • 10 из 11 последовательных контрольных значений располагаются на одной и той же стороне от центральной линии (7)

В данном случае, специалист-аналитик может подготовить отчет об аналитических результатах, но возможно возникновение проблемы.

Очень важно здесь, как можно раньше обнаружить данную тенденцию во избежание возникновения серьезных проблем в будущем. Примером может служить то, когда большинство контрольных значений находятся далеко от центральной линии, но по – прежнему остаются в пределах предупредительных линий. **Другими словами, каждая лаборатория при разработке своего руководства по контролю качества должна решить, каким образом действовать при таких обстоятельствах.**

3. Метод выходит **за рамки контроля**, если:

-  • контрольное значение находится за рамками пределов, при выходе за которые требуется вмешательство в производственный процесс
-  • контрольное значение находится между предупредительной линией и пределом, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс, при этом как минимум одно из двух предыдущих контрольных значений также находится между предупредительной линией и пределом, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс – правило двух из трех – см. например, точку, соответствующую дате 22 марта на рисунке 10.

В данном случае нельзя нормально подготовить отчет об аналитических результатах. Все пробы, проанализированные с момента получения последнего контрольного значения при проведении контроля, должны быть проанализированы повторно.

### **Ситуации, выходящие за рамки контроля**

Очень трудно разработать общее руководство в отношении того, каким образом должна действовать лаборатория, когда результаты анализов, выходят за рамки контроля. Разнообразные аналитические отклонения не могут обрабатываться точно таким же способом. Опыт и здравый смысл специалиста-аналитика играют жизненно важную роль при выборе корректирующих мероприятий. Однако, при возникновении ситуаций, выходящих за рамки контроля, очевидно также возникновение погрешности в процессе проведения анализа тестовых проб.

При возникновении ситуаций, выходящих за рамки контроля, одним из стандартных мероприятий может быть проведение (как минимум двух) контрольных анализов. Если новые контрольные значения располагаются в пределах предупредительных линий, то рутинные пробы могут быть также проанализированы повторно. Если контрольные значения по – прежнему выходят за пределы предупредительных линий, то необходимо прекратить анализ рутинных проб, и при этом предпринять коррективные меры с целью поиска и устранения причин(ы) возникновения погрешности.

Осуществление контроля над реактивами и калибровка метода, или же замена пробирок и приборов, как правило, выступают в качестве коррективных мер при обнаружении случаев, когда результаты выходят за рамки контроля. При этом, проблема и методы решения таковой должны быть обязательно оформлены в виде документов. Анализы, которые были осуществлены с момента получения последнего приемлемого контрольного значения, должны при возможности быть проведены повторно. Если повторные контрольные значения по-прежнему остаются за пределами контроля, отчеты о результатах тестовых проб не подготавливаются. В случае, если тестовые пробы не могут быть повторно проанализированы, например, по причине нестабильности, а заказчику по-прежнему крайне необходимы результаты, то лаборатория может принять решение (после тщательного рассмотрения данного вопроса) отчитаться по полученным результатам, при условии предоставления сопроводительной записки, где будет четко указано, что достоверность результатов оставляет желать лучшего.

### Контрольная карта для средних значений: Zn

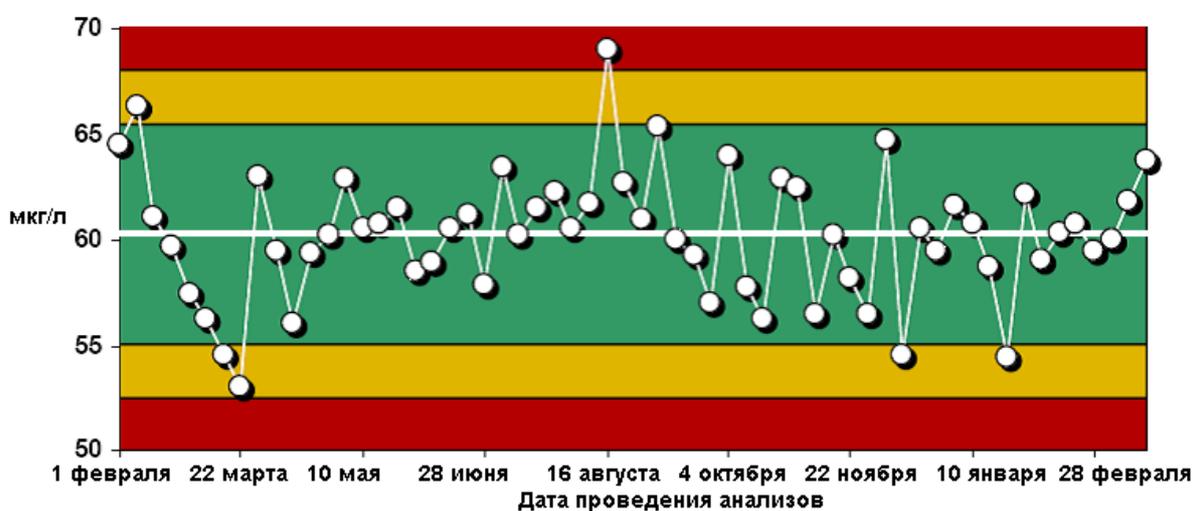


Рисунок 10. Контрольная карта для средних значений, на которой два значения выходят за рамки контроля.

## 10. Долгосрочная оценка качества контрольных данных

Данный раздел о том, как использовать данные, полученные в рамках осуществления контроля качества за определенный период времени, для того, чтобы ответить на следующие вопросы:

- Какой уровень качества (случайные и систематические эффекты (погрешности)) обеспечивается на данный момент в лаборатории? Изменился ли уровень качества в значительной степени?
- Остаются ли контрольные пределы и центральная линия на контрольной таблице до сих пор оптимальными для определения того, выходит ли ситуация за рамки контроля?

*Примечание: Это одна из наиболее трудных задач в области контроля качества и мы можем ознакомить Вас только с общими принципами, которыми Вы можете руководствоваться.*

Теперь рассмотрим два вопроса, представленных далее по тексту.

### Обзор настоящего уровня качества

Данный обзор в основном сфокусирован на пределах статистического контроля и центральной линии, представленной в виде среднего значения. Оценка состоит из обзора как минимум 60 последних точек на контрольной таблице, определенных на основании полученных данных (7). Пожалуйста, примите к сведению, что некоторые из этих точек также были включены в предыдущие оценки, но при этом здесь должно быть как минимум 20 **новых** точек. Обзор осуществляется согласно следующим этапам:

1. Подсчет количества случаев, когда результаты были за пределами предупредительных линий. Если данное число больше, чем 6 или меньше, чем 1, то это представляет собой однозначное доказательство того (с 60 базовыми координатами), что распределение результатов анализов было изменено (7).
2. Подсчет среднего значения, как минимум 60 результатов и сравнении с предыдущим средним значением – центральная линия. Если разница более, чем 0,35  $\sigma$ , то это однозначное доказательство того (с 60 базовыми координатами), что среднее значение было изменено.

### Как часто необходимо проводить оценку контрольных пределов?

Для оптимального использования контрольных карт очень важно то, чтобы контрольные пределы и центральная линия оставались стабильными на протяжении продолжительного периода времени. Центральная линия и контрольные пределы не должны изменяться слишком часто, так как это ведет к затруднениям, связанным с определением постепенных изменений аналитического качества. У лаборатории должна быть определённая политика в отношении того, как часто надо проводить оценку контрольных пределов и центральной линии в течение каждого года. Для анализов, которые проводятся не так часто, например, для тех которые выполняются раз в месяц, мы рекомендуем проводить оценку после сбора 20 контрольных данных.

Вы не должны изменять контрольные пределы на основании менее, чем 20 новых данных с момента проведения последней оценки, так как неопределенность контрольных пределов в таком случае будет очень высокой, и может возникнуть риск, связанный с тем, что контрольные пределы будут колебаться и выходить за требуемые рамки.

## **Что обосновывает необходимость изменения контрольных пределов?**

Целевые контрольные пределы изменяются только тогда, когда изменяются требования заказчиков. Таким образом, данный раздел касается только статистических контрольных пределов.

Контрольные пределы и центральная линия должны оцениваться каждый год или после сбора 20 наборов данных, как указано выше. При этом оценка не обязательно означает то, что контрольные пределы должны быть изменены. Изменение должно рассматриваться только тогда, когда имеет место распространение значительного изменения или на лицо систематическая погрешность.

В случае, если обзор (вышеуказанные пункты 1 и 2), показал наличие изменения в распределении или среднем значении, мы рекомендуем провести статистический тест с целью определения того, является ли изменение значительным – см. Раздел 14, пример 8. Однако, даже если изменение довольно значительное, мы не рекомендуем изменять центральную линию, пока существует надлежащее объяснение смещению данных, т.е. новой контрольной пробе.

Если увеличение в распределении значительное и если изменение приемлемо в сравнении с требованиями заказчика, то необходимо рассчитать новые пределы, при выходе за которые требуется вмешательство в производственный процесс, а также определить предупредительные линии, как описано в Разделе 7.

Особое внимание должно уделяться тому, когда контрольная карта подразумевает описание ситуаций, выходящих за рамки контроля (см. Раздел 9) на основании 60 рассматриваемых базовых координат (или более). Необходимо отметить, что такие ситуации встречаются довольно часто! При обнаружении причины, объясняющей возникновение ситуации, связанной с выходом за рамки контроля во время поведения анализа, контрольное значение должно быть исключено из расчетов новых контрольных пределов. Однако, неизбежно возникают такие моменты, когда при наличии ситуаций, выходящих за рамки контроля невозможно определить причины возникновения таковых. Такие данные, возможно, являются результатом неопределенной погрешности для данной серии анализов, а использование таковых в расчетах может привести к ошибочно большому значению стандартного отклонения. С другой стороны, исключение таких данных из расчетов, особенно если их более, чем 1 в наборе данных, может привести к слишком оптимистическому значению стандартного отклонения и получению ошибочного значения контрольных пределов, что может привести к возникновению еще более явных ситуаций, выходящих за рамки контроля.

Практический подход (7) заключается в исключении данных, которые превышают значения 4 стандартных отклонений из расчета центральной линии, а использование только оставшихся данных. В случае существования более, чем одной ситуации, выходящей за рамки контроля, при рассмотрении 60 точек, и если это превышает Ваши ожидания, то возникает обоснованная причина тщательно изучить всю аналитическую процедуру на предмет выявления причины повторения ситуаций, выходящих за рамки контроля.

## **Обзор распределения и систематической погрешности**

Фактический уровень аналитического качества, получаемый в лаборатории, рассматривается в процессе пересмотра контрольных пределов и центральной линии.

Если результаты обзора уровня контроля качества показали, что необходимости в изменении контрольных пределов не существует, и среднее значение не было изменено, то уровень аналитического качества остается неизменным, и нет необходимости предпринимать какие-либо последующие действия, за исключением оформления документа, свидетельствующего о факте проведения обзора.

В случае, если результаты обзора уровня контроля качества показали, что существует необходимость в изменении контрольных пределов, то это значит, что уровень аналитического качества был изменен. При этом для подготовки новых контрольных пределов для контрольной карты средних значений необходимо рассчитать новое стандартное отклонение для *внутрилабораторной воспроизводимости* и среднее значение. Лаборатории, которые в своей работе используют контрольные карты для определения изменения размаха, также могут рассчитать стандартное отклонение повторяемости. Новые оценки должны быть сравнимы с требованиями в отношении качества при использовании критерия Фишера (стандартные отклонения) или критерия Стьюдента (среднее), и если приемлемо с обновленным описанием качества, подготовленным лабораторией. Соответствующие уравнения представлены в Разделе 12. Данные тесты выполняются, как двусторонние и обычно предусматривают доверительный уровень в размере 95%. Пример 8 в Разделе 14 наглядно демонстрирует данную процедуру.

## 11. Другие способы использования контрольных карт и данных, полученных по результатам проведения контроля качества

*Информация, полученная на основании постоянного применения контрольных карт, может быть использована и для других целей, отличных только от внутреннего контроля качества. В зависимости от вида используемой контрольной карты, в данном разделе перечислены несколько предлагаемых способов по использованию таковых.*

### Неопределенность измерения

Результаты, полученные на основании использования контрольных карт вместе с другими данными, могут использоваться для расчета неопределенности измерения. Во многих случаях, систематический и случайный эффекты (стандартное отклонение) можно совместно использовать для расчета неопределенности измерения. Как это можно сделать, детально описано в *Руководстве Нордтест для расчета неопределенности измерений в экологических лабораториях (5)*, а также частично в *Руководстве Еврохим/СИТАК (6)*.

Неопределенность измерений, таким образом, оценивается по результатам, полученным на основании контрольных карт совместно с результатами профтестирования, а также данных, полученных на основании валидации метода или информации, указанной в стандартных методах. Этот подход обеспечивает практические и основные методы использования уже существующей информации. При условии, что целая аналитическая цепочка включена в контрольные карты (т.е. также обработка проб, как например фильтрация, концентрация и т.д.) можно осуществить оптимальную оценку неопределенности измерения.

### Валидация метода

Как правило, полная валидация метода должна осуществляться **до того, как** метод будет принят в лаборатории. Возможно возникновение таких ситуаций, когда метод начинает использоваться только после осуществления частичной валидации, и когда информация из контрольных карт может использоваться в качестве дополнения к доступным данным. Такие ситуации могут возникнуть в случаях, если метод был изменен лишь незначительно, или если в лаборатории применяется стандартный метод.

- Если для построения контрольных карт используется матричный Сертифицированный Референс Материал аналогичный рутинным пробам, по результатам можно непосредственно получить информацию касательно систематической погрешности метода, посредством сравнения полученного среднего результата с ожидаемым (сертифицированным) значением. При помощи местного или приобретенного референс материала можно приблизительно рассчитать систематическую погрешность, при этом с меньшей определенностью, чем при использовании Сертифицированного Референс Материала (CRM).
- Все виды контрольных карт предоставляют информацию о распределении (случайном отклонении) на основании расчетов стандартного отклонения или оценок, используя соответствующий диапазон.

### Сравнение метода

Контрольные карты могут использоваться для сравнения разных аналитических методов при условии использования отдельных контрольных карт для каждого метода. Это, например, позволяет получить неоценимую информацию о сравнении метода, если лаборатория находится на стадии перехода с ручного на автоматизированный метод или со стандартного на нестандартный метод (например, метод с использованием набора оборудования для испытаний). Посредством параллельного использования двух методов на протяжении определенного периода времени, очень просто можно сравнить такую важную информацию, как:

- распределение (от стандартного отклонения или от диапазона)
- систематическая погрешность (при использовании Сертифицированного Референс Материала)
- матричные эффекты (интерференция), если используется матричный референс материал
- робастность, например, если один из методов более чувствителен к температурным сдвигам, обработке и т.д..

### **Расчет нижнего предела чувствительности (LOD)**

Расчет нижнего предела чувствительности используется во многих областях и представляет собой среднеквадратическое отклонение повторяемости, умноженное на коэффициент. Коэффициент обычно варьируется между 3 и 5. Среднеквадратическое отклонение повторяемости, используемое при расчете, должно быть действительным и при низких концентрациях.

На основании данных из контрольных карт изменений размаха можно определить среднеквадратическое отклонение повторяемости, и если концентрация низкая, то значение данного стандартного отклонения может пригодиться для расчета нижнего предела чувствительности.

Данные из контрольных карт средних значений вместе с тестовыми пробами при низких концентрациях также могут быть полезны для расчета нижнего предела чувствительности для метода, используемого в повседневной работе.

Данные, полученные по результатам анализов контрольных проб третьего типа (бланковые пробы) в некоторых случаях могут также использоваться для расчетов, при условии, что у лаборатории есть доказательство того, что среднеквадратичное отклонение для бланковой пробы представляет собой образец для среднеквадратичного отклонения тестовых проб при низких концентрациях.

### **Сравнение эффективности работы специалистов или квалификация**

Аналогичным способом можно сравнить эффективность работы разных специалистов, работающих в лаборатории. Однако, принимая во внимание тот факт, что это может быть как-то связано с нежелательной политикой, не возникает никаких сомнений в отношении того, что контрольные карты могут быть очень полезными инструментами при обучении и оценки квалификации новых сотрудников, работающих в лаборатории. Частично, обучающая деятельность впоследствии может касаться результатов, полученных на основании анализа контрольных проб, осуществленного обучаемым специалистом и занесенных в контрольные карты, а также установления целевых значений для допустимых систематических эффектов и распределения в сравнении с результатами, достигнутыми квалифицированным специалистом. Таким образом, руководитель лаборатории, также как и обученный специалист будут иметь в своем распоряжении довольно объективный инструмент для вынесения решения в отношении

того является ли уровень аналитической работы достаточным для удовлетворения требований.

## Оценка профтестирования

В случае, если лаборатория регулярно принимает участие в профессиональном тестировании аналогичного характера, при этом размещает результаты такового на контрольных картах (аналогичных картам для средних значений), то это обеспечивает менеджеру по качеству хорошую возможность для осуществления обзора эффективности работы, включая обнаружение возможных систематических эффектов (погрешностей) или тенденций.

Далее представлен z-показатель, который указан на контрольной карте для средних значений. Центральная линия (CL) = 0, предупредительная линия (WL) = 2 и предел, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс (AL) = 3.

$$z = \frac{(x_{\text{лаб. значение}} - x_{\text{приближенное знач.}})}{s} \text{ ИЛИ } zeta = \frac{(x_{\text{лаб. значение}} - x_{\text{приближенное знач.}})}{\sqrt{u_{\text{лаб.}}^2 + u_{\text{приближенное значение}}^2}}$$

Пример: суммарное квадратичное отклонение при проведении профтестирования (все лаборатории) было 0.08 мг/кг, а Ваш результат составил 0.12 мг/кг, что ниже, присвоенного значения. Ваш z-показатель становится -1.5. Здесь мы рекомендуем, чтобы все значения, выходящие за рамки предупредительных линий, были тщательно изучены. Значение максимально допустимой погрешности госорганов (см. Также Раздел 3) также может использоваться для расчета z-показателя.

Другая возможность заключается в том, что zeta (дзета) показатель подразумевает использование значения Вашей собственной заявленной неопределенности измерения ( $u_{\text{лаб.}}$ ), где  $u_{\text{лаб.}}$  представляет собой совокупную стандартную неопределенность (б).

## Экологические параметры и аналогичные проверки

При проведении мониторинга экологических параметров в лаборатории, таких как, температура в лаборатории или в холодильниках, очень полезно использовать простые виды контрольных карт для регистрации изучаемых контрольных значений. В таких случаях, значения идеальной, ожидаемой температуры будут использоваться в качестве центральной линии, а допустимые пределы в качестве пределов, при выходе за которые требуется вмешательство в производственный процесс. Контрольные карты представляют собой очень простое графическое изображение любых тенденций или неожиданных отклонений, которые могут повлиять на анализы.

Аналогично, очень полезно указывать также результаты периодической проверки аналитического баланса или других регулярных проверок, частично для определения любых изменений в материале, а также для упрощенного определения того, выходят ли результаты за рамки допустимых пределов или нет.

## 12. Терминология и уравнения

В данном разделе мы попытаемся доступным для понимания способом описать статистические уравнения и термины, которые мы используем в данном руководстве. Точные определения для используемых терминов, были взяты из Международного словаря по метрологии, ссылка (16). Прямые цитаты, взятые из этой ссылки, приведены далее по тексту курсивом. Все термины, определения которым были даны в данном документе, выделены жирным шрифтом.

### Терминология

#### Точность измерения

*Схожесть или согласованность между результатом измерения и истинным значением измеряемой величины* (16). На точность оказывают влияние как **систематический**, так и случайный эффекты.

#### Аналит – вещество, определяемое при анализе

Субстанция или параметр, подлежащий измерению.

#### Аналитическая серия - партия анализов

Анализы определенного количества рутинных и **контрольных** проб. Стандартно, одно **контрольное значение** для каждой партии, вносится в каждую **контрольную карту**.

#### Bias – систематическая погрешность

*Оценка систематической погрешности измерения* (16). Систематическая погрешность оценивается на основании разницы между **средним значением** большего числа результатов испытания и принятого референс значения (*Рисунок 6*).

#### Доверительный интервал

Диапазон вокруг **среднего значения**, в пределах которого ожидается размещение заявленного процентного соотношения значений. Например, для нормального распределения, приблизительно 95 % значений находятся между  $\pm 2 s$  (*Рисунок 7*).

#### Контрольная карта

Основной инструмент, используемый при проведении внутреннего контроля качества. Контрольная карта – это карта, куда вносятся **контрольные значения** и сравниваются с **контрольными пределами**.

#### Контрольные пределы

Пределы на **контрольных картах**. Существует два контрольных предела: предел, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс (AL) и предупредительные линии (WL).

#### Контрольная проба

Материал пробы, чьи результаты испытания используются для построения **контрольных карт**, например, стандартные растворы, тестовые и бланковые пробы.

#### Контрольное значение

**Результат испытания**, полученный в процессе осуществления внутреннего контроля качества и занесенный на **контрольную карту**. Это, например, может быть единственным значением, **средним значением** или диапазоном. Эти значения описываются по-разному на основании результатов испытаний – значения на основании анализов рутинной пробы: **контрольные значения** описываются при помощи одной лишней значительной цифры, также описываются и негативные значения, например контрольное значение – 0,07 мг/л на карте для средних значений для рядовой пробы может обозначаться как  $< 0,1$  мг/л.

### **Степень свободы, df**

Количество независимых сравнений, которые могут быть проведены между отдельными результатами в серии. В общих чертах, число степени свободы, например, для рассчитанного стандартного отклонения, обеспечивает указание на надежность расчета. Если число степени свободы увеличивается, то случайная погрешность расчета сама по себе,  $s$ , уменьшается. Степени свободы используются при сравнении статистических величин, см. Критерий Фишера и критерий Стьюдента далее по тексту.

### **Предел чувствительности**

Наименьшая концентрация **анализируемого вещества (аналита)**, которая при определенной степени возможности может быть рассчитана при помощи специального метода.

### **Нижняя граница определяемых содержаний**

Когда аналитический результат ниже данного предела, он обозначается как меньше, чем ( $<$ ). Другой используемый термин – это предел отчетности.

### **Измеряемая величина**

*Величина, которая должна быть измерена (16)*, например, объем растворимого в кислоте кадмия (**аналита**) в пробе пресной воды.

### **Процедура измерения**

Детальное описание аналитического метода, используемого в лаборатории.

### **Неопределенность измерения**

*Неотрицательный параметр, характеризующий рассеивание количественных величин, имеющих отношение к измеряемому веществу, на основании используемой информации (16)*. Неопределенность измерения может быть интерпретирована, как количественная оценка **точности (подлинность + прецизионность)** – см. *Рисунок 3*.

### **Математическое исключение резко отклоняющихся значений**

При выполнении статистических расчетов, мы рекомендуем исключать резко отклоняющиеся значения, которые отличаются более, чем на  $4s$  от среднего значения (7). Это практический подход. Другой альтернативой является использование Критерия Граббса – см. пособия по статистике.

### **Повторяемость**

*Прецизионность измерения при возникновении ряда условий, касающихся воспроизводимости измерения (16).* Условие повторяемости измерения касается измерений, которые осуществляются с тем же материалом одним специалистом - аналитиком, используя ту же процедуру, при тех же операционных условиях в течение короткого периода времени. Вся процедура должна повторяться от момента взятия новой порции пробы до заключительной интерпретации или подсчета результатов.

### **Воспроизводимость**

*Прецизионность измерения при возникновении ряда условий, касающихся воспроизводимости измерения (16)* Условие повторяемости измерения касается измерений, которые осуществляются с тем же материалом, используя ту же процедуру, но разными специалистами-аналитиками, работающими в разных помещениях.

### **Внутрилабораторная воспроизводимость (внутрилабораторная прецизионность)**

Степень согласованности между отдельными результатами, полученными в лаборатории для пробы при помощи одной и той же процедуры измерения за продолжительный период времени, например, как минимум год. Временной период может быть короче, если собрано достаточное количество данных, но во многих случаях как раз год достаточен для того, чтобы охватить все возможные разбросы значений по отношению к реактивам, сотрудникам, измерительным средствам и т.д..

### **Результат исследования (величина реакции)**

Значение, полученное посредством использования процедуры измерения. **Контрольное значение**, указанное на **контрольной карте**, представляющее собой либо результат исследования **контрольной пробы** (отмеченное в виде одной более значимой цифры и не меньше, чем) или значение, рассчитанное на основании результатов исследования, например диапазона. В зависимости от вида **контрольной пробы**, к таковой, возможно, только частично применить процедуру измерения.

### **Распределение**

Отклонения между независимыми результатами испытаний, полученными в рамках оговоренных условий. В противном случае - точность соответствия между **результатами испытаний**, также называемая **прецизионностью**.

### **Систематическая погрешность**

*Компонент погрешности измерения, который при повторном измерении остается неизменным или варьируется в пределах предсказуемости (16).* Систематическая погрешность в английском языке обычно выражается термином «**bias**».

### **Подлинность**

*Точность соответствия между средним значением неограниченного числа параллельных измерений и контрольным значением (16).* **Подлинность** обычно выражается в контексте **систематической погрешности**.

## Уравнения

### Среднее значение ( $\bar{x}$ )

Сумма каждого отдельного результата ( $x_i$ ), разделенная на количество ( $n$ ) результатов:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad 1)$$

### Стандартное отклонение ( $s$ ).

Измерение **распределения** (прецизионности) отдельных результатов ( $x_i$ ) вокруг **среднего значения** ( $\bar{x}$ ):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad 2)$$

Степень свободы,  $df = n - 1$

**Коэффициент отклонения (CV)**. Стандартное отклонение, выраженное в относительных процентах **среднего значения**:

$$CV (\%) = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}} \quad 3)$$

**Стандартное отклонение от диапазона ( $n=2$ )**. Значение, рассчитанное для использования контрольных карт изменения размаха (в данном случае диапазон – это разница между двумя значениями):

$$s = \frac{\text{Диапазон}}{1,128} \quad (n = 2) \quad 4)$$

Для значений  $n$  от 3 до 5 см. Раздел 13 *Таблицу 4*.

### Критерий Фишера

(см. Раздел 13 *Таблицу 3*). Используется для оценки, когда **значения стандартных отклонений** ( $s_1$  и  $s_2$ ), полученных на основании проведения серии определений различаются в значительной степени:

$$F = s_1^2 / s_2^2, \quad s_1 > s_2 \quad 5)$$

Когда рассчитанное значение критерия Фишера больше, чем критическое значение, указанное в *Таблице 3* то это значит, что два значения стандартных отклонений различаются в значительной степени.

### Критерий Стьюдента

(см. Раздел 13 *Таблицу 2*). Используется для проведения оценки в тех случаях, когда, когда для серии определений и принятого референс значения ( $T$ ) между **средними значениями** ( $\bar{x}$ ) существует значительная разница:

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \cdot \sqrt{n} \quad 6)$$

в альтернативе, между средними значениями ( $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ ) двух разных серий анализов:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}} \quad 7)$$

Где  $s_c$  представляет собой совокупное **стандартное отклонение**, см. формулу 9).

Когда рассчитанное значение критерия Стьюдента больше, чем критическое значение, указанное в *Таблице 2*, то разница между двумя значениями является статистически значимой.

**Совокупное среднее значение ( $\bar{x}_c$ ) для нескольких серий анализов**

Рассчитанное на основании средних значений для  $k$  серий анализов с общим значением  $n_1 + n_2 + \dots = n_{tot(общ.)}$  наблюдений:

$$\bar{x}_c = \frac{n_1 \cdot \bar{x}_1 + n_2 \cdot \bar{x}_2 + \dots + n_k \cdot \bar{x}_k}{n_{tot}} \quad 8)$$

**Совокупное (суммарное) стандартное отклонение ( $s_c$ ) для нескольких серий анализов.**

Рассчитывается на основании стандартного отклонения  $k$  к серии анализов с общим значением  $n_1 + n_2 + \dots = n_{tot(общ.)}$  наблюдений:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{tot} - k}} \quad 9)$$

Значения степеней свободы,  $df = n_{tot(общ.)} - k$ .

Если  $n$  примерно аналогичное для различных серий

$$s_c = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2}{k}} \quad 10)$$

**Предел чувствительности (LOD).** Стандартно устанавливается между  $3s$  и  $5s$ . **Стандартное отклонение**,  $s$ , представляет собой среднеквадратическое отклонение повторяемости действительное при низких концентрациях.

## 13. Таблицы

Первая таблица в данном разделе – это Таблица 2. Таблицу 1 Вы можете найти на стр. 7.  
Таблица 2. Критические значения критерия Стьюдента (2-стороннее испытание).

Степень свободы					Степень свободы				
	Доверительный уровень (%)					Доверительный уровень (%)			
	90	95	99	99,9		90	95	99	99,9
1	6,31	<b>12,7</b>	63,7	637	21	1,72	<b>2,08</b>	2,83	3,82
2	2,92	<b>4,30</b>	9,92	31,6	22	1,72	<b>2,07</b>	2,82	3,79
3	2,35	<b>3,18</b>	5,84	12,9	23	1,71	<b>2,07</b>	2,81	3,77
4	2,13	<b>2,78</b>	4,60	8,61	24	1,71	<b>2,06</b>	2,80	3,75
5	2,01	<b>2,57</b>	4,03	6,86	25	1,71	<b>2,06</b>	2,79	3,73
6	1,94	<b>2,45</b>	3,71	5,96	26	1,71	<b>2,06</b>	2,78	3,71
7	1,89	<b>2,36</b>	3,50	5,41	27	1,70	<b>2,05</b>	2,77	3,69
8	1,86	<b>2,31</b>	3,36	5,04	28	1,70	<b>2,05</b>	2,76	3,67
9	1,83	<b>2,26</b>	3,25	4,78	29	1,70	<b>2,05</b>	2,76	3,66
10	1,81	<b>2,23</b>	3,17	4,59	30	1,70	<b>2,04</b>	2,75	3,65
11	1,80	<b>2,20</b>	3,11	4,44	35	1,69	<b>2,03</b>	2,72	3,59
12	1,78	<b>2,18</b>	3,05	4,32	40	1,68	<b>2,02</b>	2,70	3,55
13	1,77	<b>2,16</b>	3,01	4,22	45	1,68	<b>2,01</b>	2,69	3,52
14	1,76	<b>2,14</b>	2,98	4,14	50	1,68	<b>2,01</b>	2,68	3,50
15	1,75	<b>2,13</b>	2,95	4,07	55	1,67	<b>2,00</b>	2,67	3,48
16	1,75	<b>2,12</b>	2,92	4,02	60	1,67	<b>2,00</b>	2,66	3,46
17	1,74	<b>2,11</b>	2,90	3,97	80	1,67	<b>1,99</b>	2,64	3,42
18	1,73	<b>2,10</b>	2,88	3,92	100	1,66	<b>1,98</b>	2,63	3,39
19	1,73	<b>2,09</b>	2,86	3,88	120	1,66	<b>1,98</b>	2,62	3,37
20	1,72	<b>2,09</b>	2,85	3,85	∞	1,64	<b>1,96</b>	2,58	3,29

Таблица 3. Критические значения критерия Фишера при доверительном уровне 95% (2-стороннее испытание) для df от 4 до 120.

Значения $F_{1-\alpha}(df_1, df_2), \alpha = 0,025$														
$df_1$	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
$df_2$														
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,45
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,14
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58
120	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43

$df_1$  = степени свободы в числителе ( $s_1^2$ ),  $df_2$  = степени свободы в знаменателе ( $s_2^2$ ),  $s_1 > s_2$

Таблица 4. Коэффициенты для расчета стандартного (среднеквадратичного) отклонения на основании среднего диапазона, а также расчета средней линии, предупредительных линий и пределов, при выходе за которые требуется вмешательство в производственный процесс для построения контрольных карт изменения размаха (11).

Количество повторов	Стандартное отклонение $s$	Центральная линия CL	Предупредительная линия WL	Предел действия AL	<sup>1</sup> Средний диапазон $= \frac{\sum (Макс. - Мин.)}{n_{проб}}$
	Средний диапазон $^1/d_2$	$d_2 \cdot s$	$D_{WL} \cdot s$	$D_2 \cdot s$	
2	Средний диапазон /1,128	$1,128 \cdot s$	$2,833 \cdot s$	$3,686 \cdot s$	2. Расчитано на основании
3	Средний диапазон /1,693	$1,693 \cdot s$	$3,470 \cdot s$	$4,358 \cdot s$	$D_{WL} = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$
4	Средний диапазон /2,059	$2,059 \cdot s$	$3,818 \cdot s$	$4,698 \cdot s$	Формула изначально разработана для данного руководства
5	Средний диапазон /2,326	$2,326 \cdot s$	$4,054 \cdot s$	$4,918 \cdot s$	

### Комментарии

Доверительные уровни для контрольных пределов на контрольных картах для средних значений и изменений размахов

Предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс (предел действия) ( $\pm 3s$ ) для контрольной карты средних значений предполагается для нормального распределения с доверительным уровнем равным 99,73%. Используя распространение неопределенности, предел, при выходе за которые требуется вмешательство в производственный процесс для контрольной карты изменения размаха на основании параллельных испытаний при аналогичном доверительном уровне мог бы быть:

$$4,25 (\pm 3 \cdot \sqrt{2} = 4,25)$$

Однако в стандарте ИСО 8258 для контрольных карт (11) коэффициент указан в размере 3,686, что соответствует доверительному уровню равному 99.1 % для нормального распределения. Это именно то, что обычно используется и хорошо себя зарекомендовало. Предупредительные линии для контрольных карт изменения размаха рассчитываются при помощи, предлагаемого нами уравнения с таким же доверительным уровнем (около 95,5 %), как и для контрольных карт для средних значений.

### ***Разные коэффициенты для расчета контрольных пределов***

Если средний диапазон используется непосредственно для расчета предупредительных линий и пределов, при выходе за которые необходимо вмешательство в производственный процесс вместо стандартного отклонения, то коэффициенты, как например, в случае с двумя повторами будут представлять собой следующее: 2,512 и 3,268 (2,833/1,128), а также 3,686/1,128).

## 14. Примеры

В данном разделе мы представим примеры разных контрольных таблиц для разных отраслей. Все примеры включают в себя данные, полученные в лабораториях авторов. Ежегодный обзор контрольных пределов детально описан в Примере 8.

### Пример 1

#### Определение Ni в низколегированной стали при помощи рентгеновской флуоресценции (XRF)

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Образец стали – рядовая проба	Контрольная карта для средних значений	Цель	Среднее значение

Высокая концентрация никеля. Среднее значение для наших контрольных значений за период, равный одному году составляет 4,58 % (абс.)<sup>66</sup> со стандартным отклонением в размере 0,026 % (абс.). Контрольная проба охватывает всю процедуру измерения (обработку и измерение).

Требование к расширенной неопределенности измерения<sup>7</sup> (U) составляет 4 % (отн.). Это составит 2 % (отн.), как и совокупная стандартная неопределенность  $u_c$ . Требование к  $s_{Rw}$  нормально может быть установлено до половины или 50 % от значения стандартной неопределенности<sup>8</sup>, таким образом, мы получаем оценку требования на основании

$$s_{Rw} = \frac{u_c}{2} = \frac{U}{4} = \frac{4\% \text{ (отн.)}}{4} = 1\% \text{ (отн.) или } 0,0458\% \text{ (абс.)}$$

На основании требования касательно  $s_{Rw}$  мы рассчитываем целевые контрольные пределы.



<sup>6</sup> Единица концентрации на карте для средних значений в весовом % от никеля (% абс.), а требование представлено в относительном процентном значении от объема никеля (% отн.).

<sup>7</sup> Дополнительную информацию касательно расширенной и стандартной неопределенности  $s_{Rw}$ . Вы можете найти в руководстве Еврохим//СИТАК (6).

<sup>8</sup> По причине того, что значения стандартных отклонений являются совокупными, это приводит к увеличению стандартной неопределенности на 25 %.

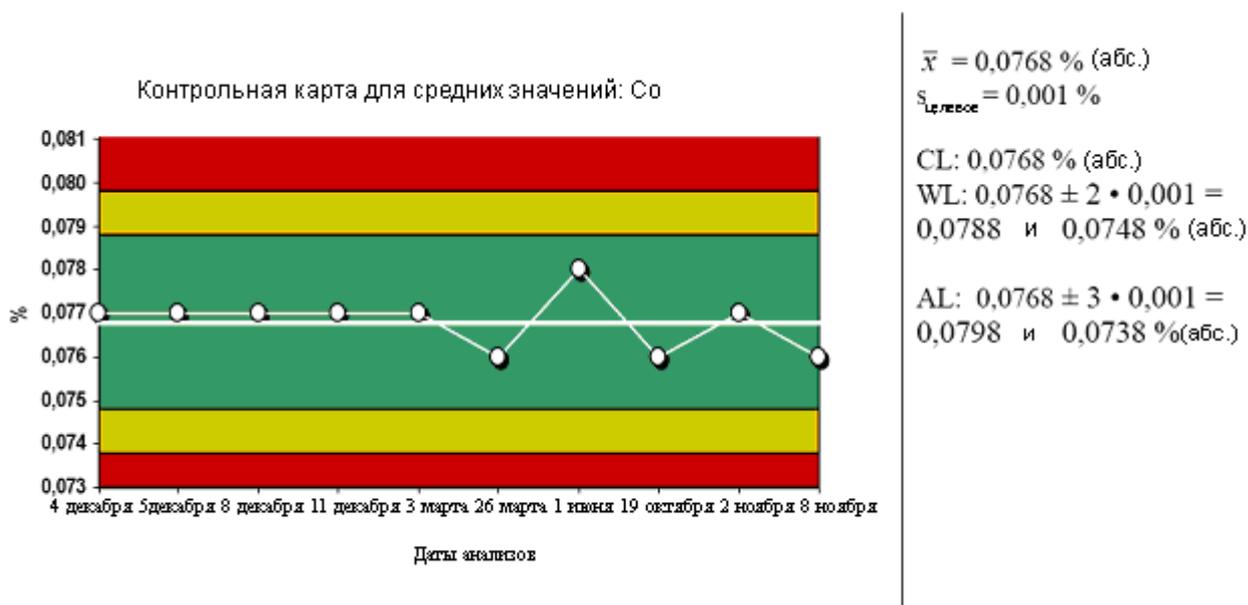
Пример 2

**Определение Co в низколегированной стали при помощи рентгеновской флуоресценции (XRF)**

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Образец стали – рутинная проба	Контрольная карта для средних значений	Цель	Среднее значение

*Низкая концентрация кобальта.* Среднее значение для наших контрольных значений за период, равный одному году составляет 0,0768 % (абс.)<sup>9</sup> со стандартным отклонением в размере 0,00063 % (абс.). Контрольная проба охватывает всю процедуру измерения (обработку и измерение).

Требование к нижней границе определяемых концентраций (LOQ) составляет 0,01 % (абс.), и это стандартно устанавливается в 6 до 10 кратном размере от стандартного отклонения рядовой пробы или пробы при низких концентрациях. Это требует значения в размере 0,001 % (абс.), в качестве стандартного отклонения и это значение может использоваться для установления контрольных пределов. На основании значения нижней границы определяемых концентраций (LOQ), мы, таким образом, рассчитываем контрольные пределы, которые должны быть:



**Комментарий**

Концентрация контрольной пробы составляет 8 кратное значение LOQ. В этом случае полученный показатель отражает интересующую нас концентрацию и, таким образом, является подходящим.

<sup>9</sup> См. сноску 6 на стр. 49.

Пример 3

**Определение N-NH<sub>4</sub> в воде при помощи метода, использующего индофеноловую синь**

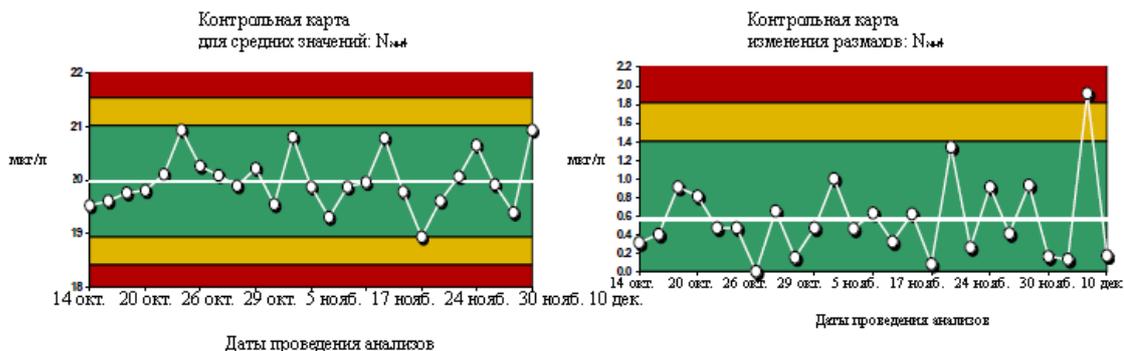
Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Стандартный раствор	Контрольная карта для средних значений	Статистический	Среднее значение
Стандартный раствор	Контрольная карта изменения размаха	Статистический	Значение среднего диапазона

Низкая концентрация (20 мкг/л) в искусственном растворе. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> использовался для приготовления маточного раствора в объеме 100 мг/л, из которого затем была приготовлена контрольная проба. Маточный раствор отличался от раствора, используемого для калибровочных стандартов (который приготавливался из NH<sub>4</sub>Cl). Контрольная проба использовалась для анализов воды в диапазоне концентраций между 2 мкг/л и 100 мкг/л.

Контроль выполнялся на основании параллельных анализов.

Контрольная карта для средних значений и контрольная карта для изменения размаха были разработаны следующим способом:

- Среднее значение параллельных анализов использовалось для построения контрольной карты для средних значений, при этом среднее значение всех результатов для центральной линии (CL). Стандартное отклонение использовалось для расчета контрольных пределов.
- значение диапазона параллельных анализов использовалось для построения контрольной карты изменения размахов. Средний диапазон использовался в качестве центральной линии (CL). Стандартное отклонение (рассчитанное на основании диапазона) использовалось для расчета контрольных пределов.



$\bar{x} = 19,99$ мкг/л и $s = 0,521$ мкг/л CL: 19,99 мкг/л WL: $19,99 \pm 2 \cdot 0,521 = 19,99 \pm 1,04$ мкг/л (18,95 и 21,03 мкг/л) AL: $19,99 \pm 3 \cdot 0,521 = 19,99 \pm 1,56$ мкг/л (18,43 и 21,55 мкг/л)	Средний диапазон = 0,559 мкг/л и $s = 0,559/1,128 = 0,496$ мкг/л CL: 0,559 мкг/л WL: $2,83 \cdot 0,496 = 1,40$ мкг/л AL: $3,67 \cdot 0,496 = 1,82$ мкг/л
--	---

**Комментарий**

На контрольной карте для средних значений среднее значение было таким же, как и рассчитанная концентрация в объеме 20 мкг/л – в процессе проведения анализов систематических эффектов не наблюдалось. Результатов, которые бы превышали контрольные пределы, также не было (Раздел 9). На контрольной карте изменения размахов было одно контрольное значение, которое превысило предел, при выходе за

который необходимо вмешательство в производственный процесс. Контрольная проба, также как и тестовые пробы были проанализированы 10 декабря. На основании данного анализа был получен положительный результат. Данное контрольное значение, выходящее за рамки предела, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс, таким образом, должно быть отклонено при изучении контрольной карты изменения размахов (Разделы 9 и 10).

Пример 4

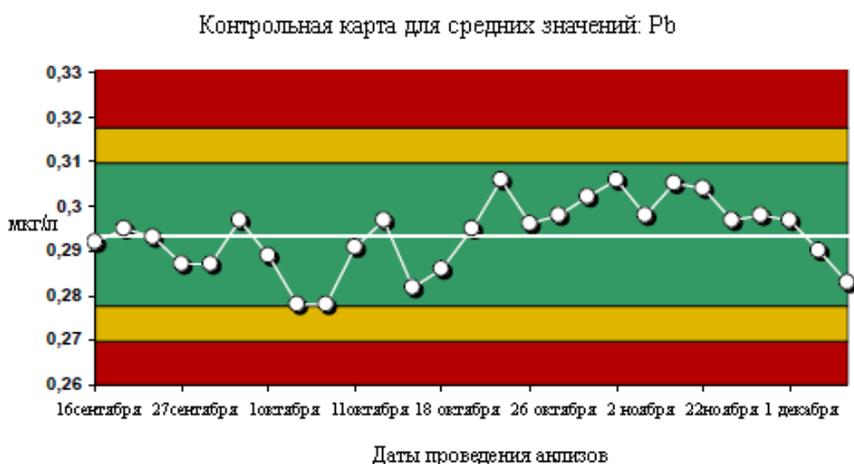
**Определение of Pb в воде при помощи индуктивно-связанной плазмы (ICP) – массовой спектрометрии (MS)**

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Вода из местного озера	Контрольная карта для средних значений	Статистический	Среднее значение

Низкая концентрация Pb (0,29 мкг/л) в местном материале. Контрольная проба была приготовлена из воды озера для анализа низких концентраций Pb (< 1 мкг/л) в воде. Проба была законсервирована при помощи HNO<sub>3</sub>. контроль осуществлялся по одному разу в процессе каждой аналитической серии.

Контрольная карта для средних значений была составлена следующим образом:

- Для построения контрольной карты для средних значений использовались отдельные результаты
- Для построения центральной линии (CL) использовалось среднее значение всех результатов
- Для расчета контрольных пределов использовались значения стандартного отклонения



$$\bar{x} = 0,294 \text{ (мкг/л)}$$

$$s = 0,008 \text{ (мкг/л)}$$

$$CL: 0,294 \text{ (мкг/л)}$$

$$WL: 0,294 \pm 2 \cdot 0,008 = 0,294 \pm 0,016 \text{ (мкг/л)}$$

$$(0,278 \text{ мкг/л и } 0,310 \text{ мкг/л})$$

$$AL: 0,294 \pm 3 \cdot 0,008 = 0,294 \pm 0,024 \text{ (мкг/л)}$$

$$(0,270 \text{ мкг/л и } 0,318 \text{ мкг/л})$$

**Комментарий**

На контрольной карте для средних значений, контрольные значения не выходили за рамки пределов. Никаких систематических эффектов в результатах обнаружено не было.

12 последовательных результатов вышли за пределы центральной линии. Это выходит за рамки статистического контроля, но как описано в Разделе 9, данные результаты можно рассматривать, как приемлемые.

Пример 5

**Определение As в биологическом материале при помощи индуктивно-связанной плазмы (ICP) – массовой спектрометрии (MS)**

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Сертифицированный референс материал	Контрольная карта для средних значений	Цель	Сертифицированное значение

Высокая концентрация As (18 мкг/г) в сертифицированном референс материале (мускула акулы катран NRC/DORM-2). Контрольная проба использовалась для определения As в биологическом материале. Проба была проанализирована по одному разу в процессе каждой аналитической серии.

Контрольная карта для средних значений была составлена следующим образом:

- Для построения контрольной карты для средних значений использовались отдельные результаты
- Для построения центральной линии (CL) использовалось сертифицированное значение
- Для расчета контрольных пределов использовалось значение целевого стандартного отклонения в размере 5 %



Сертифицированное значение=18,0мкг/г  
 $s_{целевое} = 0,05 \cdot 18,0 = 0,9 \text{ мкг/г}$

CL: 18,0 мкг/г

WL:  $18,0 \pm 2 \cdot 0,9 = 18,0 \pm 1,8 \text{ мкг/г}$   
 (16,2 мкг/г и 19,9 мкг/г)

AL:  $18,0 \pm 3 \cdot 0,9 = 18,0 \pm 2,7 \text{ мкг/г}$   
 (15,3 мкг/г и 20,7 мкг/г)

**Комментарий**

На контрольной карте для средних значений было одно контрольное значение, выходящее за предупредительную линию. Однако предыдущее значение и последующее значения не выходили за рамки предупредительных линий – метод находился в рамках контроля (Раздел 9).

Пример 6

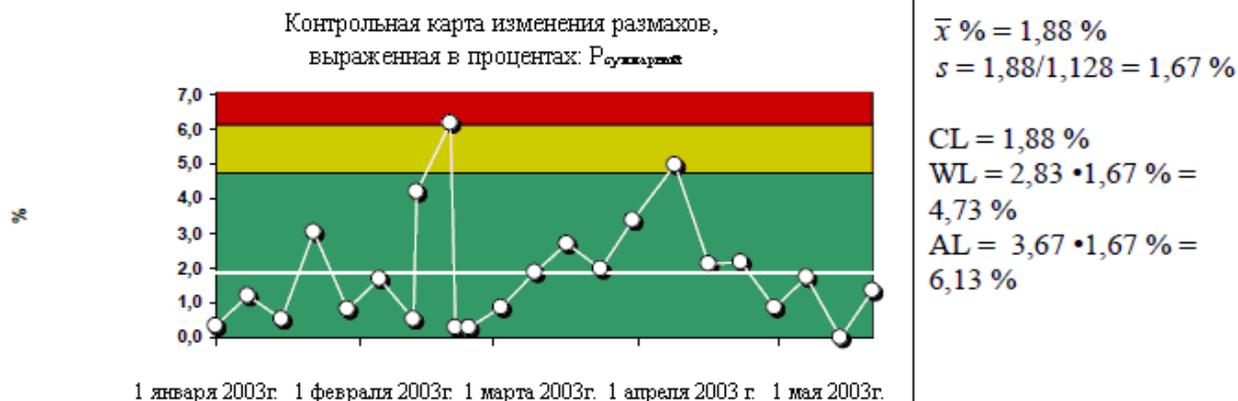
## Определение суммарного Р в воде, используя спектрофотометрический метод

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Рутинные пробы	Контрольная карта изменения размахов, выраженная в процентах	Статистический	Средний относительный диапазон

Рядовые пробы (10 - 50 мкг/л). В соответствии с валидацией метода, предел чувствительности ( $3s$ ) составил 2 мкг/л. В каждой серии было проанализировано по одной тестовой пробе параллельно. Результаты использовались для построения контрольной карты изменения размахов, выраженной в процентах.

Контрольная карта изменения размахов, выраженная в процентах, была составлена следующим образом:

- Для построения контрольной карты использовалась разница между результатами параллельных измерений в виде процентного значения от среднего значения
- Для построения центральной линии (CL) использовалось среднее значение изменения размахов, выраженное в процентах
- Для расчета контрольных пределов использовалось стандартное отклонение значений изменения размахов, выраженное в процентах



### Комментарий

На контрольной карте изменения размахов, выраженной в процентах, два контрольных значения вышли за рамки контрольных пределов. В первом случае также был превышен предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс. Значения повторяемости также вышли за рамки контроля (Раздел 9) и после обнаружения проблемы контрольная и тестовая пробы были проанализированы повторно.

Пример 7

**Определение б-ГХЦГ (б-гексахлорциклогексана) в биологическом материале при помощи газовой хроматографии**

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Сертифицированный референс материал	Контрольная карта для средних значений	Цель	Референс значение

Жир печени трески BCR/598 с б-ГХЦГ (16 мкг/кг). Контрольная проба использовалась для анализа б-ГХЦГ в биологическом материале. Проба была проанализирована по одному разу в каждой серии.

Контрольная карта для средних значений была составлена следующим образом:

- Для построения контрольной карты для средних значений использовались отдельные результаты
- Для построения центральной линии (CL) использовалось сертифицированное значение
- Для расчета контрольных пределов использовалось значение целевого стандартного отклонения в размере 5 %



**Комментарий**

Динамика прослеживалась на основании результатов: с 11 сентября (точка номер 15 на графике) результаты начали превышать центральную линию (CL) и один раз два контрольных значения из трех превысили предупредительную линию. В этот раз (приблизительно 1 января) анализы выходили за рамки контроля.

### Пример 8

## Определение $Cu$ в воде при помощи оптической эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмой (ICP-OES)

Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Местный искусственный стандартный образец	Контрольная карта для средних значений и контрольная карта изменения размахов	Статистический	Среднее значение

Местный искусственный стандартный образец ( $1,00 \pm 0,02$  мг/л). Контрольная проба была приготовлена на основе коммерческого стандарта. Проба была законсервирована при помощи  $HNO_3$ . Контроль осуществлялся дважды в процессе каждой аналитической серии.

Контрольные карты для средних значений и изменения размаха были созданы в 2003 г. Предварительные контрольные пределы и центральная линия были рассчитаны на основании 60 аналитических серий.

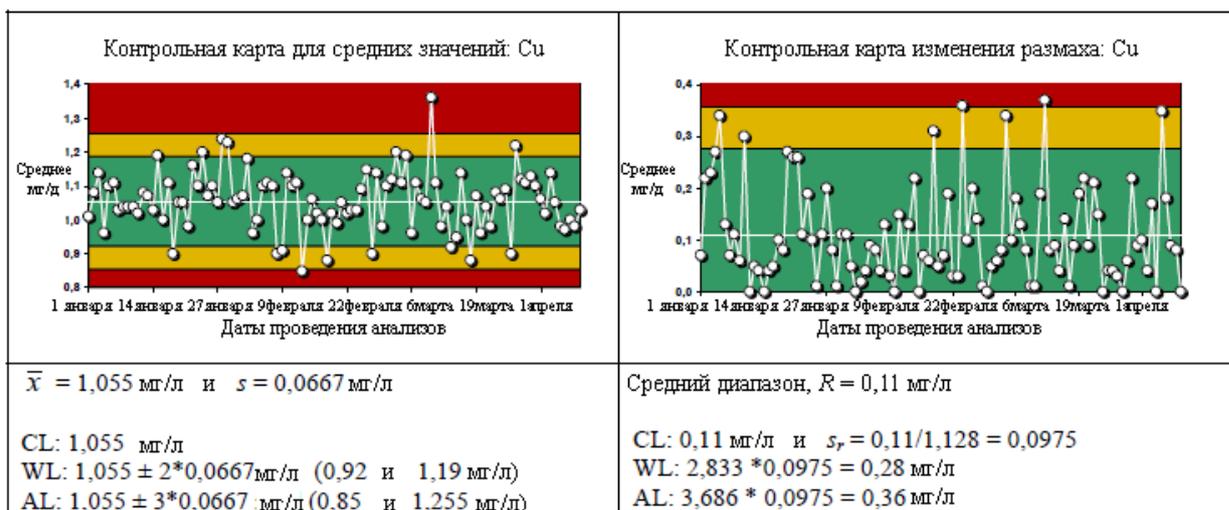
#### Контрольная карта для средних значений:

- На контрольной карте было указано среднее значение результатов для контрольной пробы, полученное в процессе осуществления каждой аналитической серии.
- В качестве центральной линии (CL) использовалось среднее значений.
- Для расчета контрольных пределов использовалось стандартное отклонение.

#### Контрольная карта изменения размаха:

- Для построения контрольных карт использовался диапазон результатов параллельных анализов (наивысшее значение минус наименьшее значение).
- Средний диапазон для тех же 60 аналитических серий, которые использовались для построения контрольной карты для средних значений, использовался также для построения центральной линии.
- Среднеквадратическое отклонение повторяемости ( $s_r$ ) рассчитывается на основании значения среднего диапазона, используемого для установления контрольных пределов посредством умножения на коэффициенты  $D_{WL}$  и  $D_2$  (Раздел 13, Таблица 4).

Контрольные карты были построены, а анализ продолжен.



### Обзор данных

Сейчас наступило время для изучения контрольных карт. Как описано в разделе 9, мы должны рассмотреть, как минимум, 60 последних данных. Это будут данные, которые заносились с 9 февраля 2004 г.

Мы подсчитываем количество случаев, когда контрольные значения выходили за рамки предупредительных линий с 9 февраля (вертикальная линия на контрольной карте для средних значений). На контрольной карте для средних значений мы находим три случая, когда верхняя предупредительная линия была **явно** превышена, в одном случае значение выходило даже за рамки предела, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс, а также семь случаев, когда значения **явно** выходят за пределы нижней предупредительной линии. Итого получается 10 случаев, когда наблюдается выход значений за предупредительные линии. Таким образом, появляется причина изменить предварительные контрольные пределы. На контрольной карте изменения размахов мы находим пять случаев, когда значения выходят за рамки предупредительных линий. Это количество меньше требуемого (которое составляет 6 случаев), но мы, в любом случае, изучим пределы на обеих контрольных картах.

Одно контрольное значение на контрольной карте для средних значений от 11 марта явно выходит на рамки верхнего предела, при выходе за который требуется вмешательство в производственный процесс. Результаты рутинных анализов, полученные в этот день, были отклонены и рутинные пробы были в последующем проанализированы повторно. Данное контрольное значение рассматривается как резко отклоняющееся, так как оно отличается от центральной линии более, чем на 4 стандартных отклонений; см. информацию касательно резко отличающихся значений в Разделе 10. Таким образом, мы исключили данную точку со всех статистических анализов данных.

Мы рассчитываем новое среднее и стандартное отклонение на основании, как минимум 59 точек на контрольной карте для средних значений (и только 59 точка, так как она представляла собой резко отклоняющееся значение, была исключена из расчета) и новый средний диапазон на основании, как минимум, 60 точек на контрольной карте изменения размаха.

<p>Новое значение <math>\bar{x} = 1,041</math> мг/л и новое значение <math>s = 0,0834</math> мг/л</p>	<p>Новое значение диапазона, <math>R = 0,108</math> мг/л</p>
---	--

## Контрольная карта для средних значений

Мы сравниваем значение нового стандартного отклонения с исходным значением стандартного отклонения, используя коэффициент Фишера:

$$s_{\text{новое}}^2 / s_{\text{исходное}}^2 = 0,0834^2 / 0,0667^2 = 1,563$$

Значения  $s$  подразумевают два значения степени свободы в размере 59 и 58, так как они основываются на 60 и 59 точках измерений на графике.

В разделе 13, *Таблице 3* мы не можем найти значение степени свободы, равных 58 или 59, но мы можем найти значение равное 60. Таким образом, разница между значениями в таблице для степеней свободы 40 и 60 довольно маленькая и нам не надо беспокоиться об интерполяции. Используя степень свободы равную 60 для  $df_1$  (новое значение  $s$ ) и  $df_2$  (исходное значение  $s$ ), мы обнаружили, что критическое значение для критерия Фишера составляет 1,67. Это больше, чем наше расчетное значение для критерия Фишера (1,563) и, таким образом, новое значение  $s$  не намного выше, чем исходное значение для  $s$ . Однако, данное значение критерия Фишера намного ближе к критическому значению, которое можно было бы ожидать в случае ряда превышений предупредительных линий (10 раз при 60 точках). Так как значительных изменений не наблюдается, мы рекомендуем пересчитать контрольные пределы на основании всех данных. Оптимально, когда имеются контрольные пределы, определенные надлежащим способом на основании как можно более продолжительного периода времени, предпочтительно на протяжении года.

Сейчас мы будем изучать то, изменилась ли центральная линия в значительной степени или нет. Мы осуществим это при помощи критерия Стьюдента.

Уравнение в Разделе 12 представляет собой следующее:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)}}$$

В данном уравнении используется  $s_c$ , которое представляет собой совокупное стандартное отклонение для двух наборов данных, что подразумевает собой исходное и новое среднее значение. Уравнение для расчета  $s_c$  также представлено в Разделе 12:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \dots + (n_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{\text{общ.}} - k}} =$$
$$\frac{(60 - 1) \cdot 0,0667^2 + (59 - 1) \cdot 0,0834^2}{(60 + 59 - 2)} = 0,07545 \text{ мг/л}$$

Так как сейчас  $s_c$  основывается на двух наборах данных, значение степени свободы составляет:

$$59 + 58 = 117.$$

$$t = \frac{|1,055 - 1,041|}{0,07545} \cdot \sqrt{\frac{60 \cdot 59}{(60 + 59)}} = 1,012$$

В Разделе 13, *Таблице 2* мы находим критическое значение для критерия Стьюдента при доверительном уровне равном 95%. Критическое значение одно и то же для степеней свободы 100 и 120, а также и для степени свободы 117: 1,98. Рассчитанное значение критерия Стьюдента в нашем испытании достаточно маленькое в сравнении с критическим значением и, таким образом мы не видим значительной разницы между центральной линией (исходное среднее значение) и средним значением для последних 60 точек измерений.

Преыдушая предварительная контрольная карта для средних значений	Новая контрольная карта для средних значений на основании более продолжительного периода времени
$x = 1,055$ мг/л и $s = 0,0667$ мг/л CL: 1,055 мг/л WL: $1,055 \pm 2 \cdot 0,0667$ мг/л (0,92 и 1,19 мг/л) AL: $1,055 \pm 3 \cdot 0,0667$ мг/л (0,85 и 1,255 мг/л)	$x = 1,048$ мг/л и $s = 0,0822$ мг/л CL: 1,048 мг/л WL: $1,048 \pm 2 \cdot 0,0822$ мг/л (0,884 и 1,212 мг/л) AL: $1,048 \pm 3 \cdot 0,0822$ мг/л (0,801 и 1,295 мг/л)

### Контрольная карта изменения размаха

На контрольной карте изменения размаха центральная линия равна значению среднего интервала, полученного на основании исходных данных. Средний интервал пропорционален стандартному отклонению повторяемости (см. Уравнение 4 в Разделе 12). Таким образом, мы можем сравнить стандартное отклонение повторяемости посредством сравнения средних диапазонов ( $R$ ). И снова мы используем критерий Фишера:

$$F = R_{\text{исходное}}^2 / R_{\text{новое}}^2 = 0,11^2 / 0,108^2 = 1,037$$

Критическое значение для критерия Фишера, взятое из таблицы 3 в Разделе 13 составляет 1,67 (далее см. информацию касательно контрольных карт для средних значений). Это гораздо больше, чем наше рассчитанное значение для критерия Фишера и таким образом стандартное отклонение повторяемости – а также диапазон – не изменились в значительной степени и, следовательно, мы рекомендуем пересчитать контрольные пределы на основании всех данных. На основании нового расчета получается аналогичное значение среднего диапазона, следовательно, это не влечет за собой никаких изменений в контрольной карте изменения размахов.

### Заключение

Результаты показывают, что распределение и систематическая погрешность анализов не изменились в *значительной степени*. Мы воспользовались преимуществами более объемного набора данных для расчета новых и более надежных контрольных пределов на основании всех доступных данных.

*Однако при сравнении ожидаемого значения контрольной пробы и стандартного раствора при высоком уровне ( $1,00 \pm 0,02$  мг/л) была обнаружена систематическая погрешность в размере 5%, и поэтому мы рекомендуем изучить данную проблему и изменить процедуру для сокращения значения систематической погрешности.*

### Пример 9

## Определение Zn в перекиси водорода при помощи оптической эмиссионной спектрометрии индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) – бланковые пробы

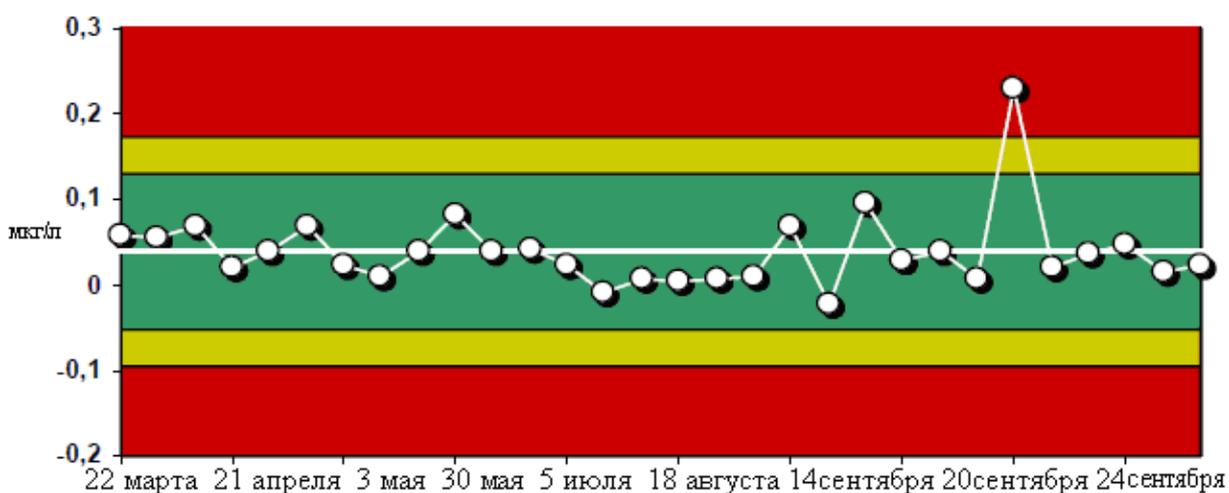
Вид пробы	Контрольная карта	Контрольные пределы	Центральная линия
Бланковая (холостая проба)	Контрольная карта для средних значений	Статистический	Среднее значение

Бланковая проба воды высшей степени очистки. Контрольное определение проводилось с целью проверки загрязнения. В ходе выполнения процедуры было выпарено 50 мл  $H_2O_2$  практически до состояния сухости, затем было добавлено 0,5 мл кислоты и разбавлено до 5 мл.

#### Контрольная карта для средних значений

- В качестве центральной линии (CL) использовалось среднее значение результатов. Стандартное отклонение использовалось для расчета контрольных пределов.

Контрольная карта для средних значений: Zn в бланковых пробах



Даты проведения анализов

$$\bar{x} = 0,039 \text{ мг/л} \quad s = 0,045 \text{ мг/л}$$

$$CL: 0,039 \text{ мг/л}$$

$$WL: 0,039 + 2 \cdot 0,045 = 0,129 \text{ мг/л} \quad \text{и} \quad -0,051 \text{ мг/л}$$

$$AL: 0,039 + 3 \cdot 0,045 = 0,174 \text{ мг/л} \quad \text{и} \quad -0,096 \text{ мг/л}$$

#### Комментарий

Был обнаружен только один результат (24 сентября), который превышал предел, при выходе за который необходимо вмешательство в производственный процесс.

## 15. Используемая литература (ссылки)

1. В.Б. Дженсен (V. B. Jensen), К. Хаапала (K. Naarala), Х. Ховинд (H. Novind) и О.Линдгрэн (O. Lindgren). *Руководство по внутреннему контролю в лабораториях по контролю качества воды*. Копенгаген: Институт по Качеству Воды, 1984 г. (на датском языке).
2. Х. Ховинд (H. Novind): *Внутренний контроль качества. Руководство для лабораторий, осуществляющих анализы воды*. Осло: Норвежский Институт по Водным Исследованиям, 1986 г. (на норвежском языке).
3. ИСО/МЭК 17025:2005 – *Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий*, Женева: Международная Организация по Стандартизации; 2005 г.
4. Е.Хунд (E. Hund), Д.Люк Массарт (D. Luc Massart), Дж. Смэйрс-Вербеке (J. Smeyers-Verbeke). *Операционное определение неопределенности*, TRAC 2001 г.; 20(8):394-406.
5. Б. Магнуссон (B. Magnusson), Т. Някки (T. Naykki), Х. Ховинд (H. Novind), М. Крайселл (M. Krysell). *Руководство по расчету неопределенности измерений*. НОРДТЕСТ отчет TR 537 (проект 1589-02) 2003 г. Интернет-версию 2003 г. можно скачать с [www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm](http://www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm) , по ссылке Технический Отчет NT: оценка произведена 2011-11-04.
6. Рабочая группа Еврохим/Ситак. *Квантификация неопределенности аналитических измерений*. Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК, 2<sup>ое</sup> Интернет издание 2000 г.. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org), оценка произведена 2011-11-04.
7. ИСО/СД 13530:2005. *Руководство по контролю качества воды в рамках аналитического контроля качества анализов воды*. Женева: Международная организация по стандартизации; 2005 г..
8. Европейский Парламент и Совет Европейского Союза (1998г.). Директива Европейского Парламента и Совета Европейского Союза (1998г.) 98/83/ЕС от 3 ноября 1998 г.
9. А.Дж. Дункан (A. J. Duncan). *Контроль качества и промышленная статистика*. 5<sup>ое</sup> Издание. Хомвуд.Иллинойс: Ричард Д. Ирвин (Richard D. Irwin.), 1986 г..
10. Р.В. Чиземан и А.Л. Вилсон (R. V. Cheeseman и A. L. Wilson) (пересмотрено М.Дж.Гарднер ( M. J. Gardner)). *Руководство по аналитическому контролю качества для Водной промышленности*. Свиндон (Великобритания): Водный Исследовательский Центр; 1989 г., Публикация NS30.
11. ИСО 8258. *Контрольный карты Шухарта*. Женева: Международная Организация по Стандартизации; 1991 г..
12. ИСО 7870-1. *Контрольные карты – Часть 1: Общее руководство*. Женева: Международная Организация по Стандартизации; 2007г.
13. ИСО 7873. *Контрольные карты для среднего арифметического значений с предупредительными линиями*. Женева: Международная Организация по Стандартизации; 1993 г.
14. Я.Н. Миллер и Я.К. Миллер (J. N. Miller & J. C Miller.) *Статистика и хемометрика для аналитической химии*. 6<sup>ое</sup> издание. Харлоу: Prentice Hall, 2010 г.
15. В. Фанк (W. Funk), В. Дамман (V. Dammann), Г. Донневерт (G. Donnevert). Фанк В. (Funk W.) *Оценка качества в аналитической химии. Способы применения при проведении*

*анализов, связанных с экологией, продуктами питания и материалами, Биотехнология и Медицинская Инженерия. 2<sup>ое</sup> пересмотренное издание. Weinheim: Wiley-VCH, 2006 г.*

16. Международный Словарь по Метрологии – Международный словарь основных и базовых понятий в метрологии (VIM). Руководство ИСО/МЭК, 1999 г., Международная Организация по Стандартизации /Международная Электротехническая Комиссия International (МЭК), Женева, 2007 г. (Документ также доступен в качестве документа Объединенного Комитета по Руководствам в Метрологии (ОКРМ, JCGM) 200:2008 по адресу в Интернет [www.bipm.org](http://www.bipm.org) ).