

**Внутрилабораторный контроль в  
.лаборатории  
.Метрологические характеристики**

**Беляева Светлана Александровна**  
*старший научный сотрудник  
кандидат химических наук*

# КАЧЕСТВО

Качество - вещь забавная.  
Все о нем говорят, все с ним живут,  
и каждый думает, что знает, что это такое.  
Но лишь немногие придут к единому мнению  
об определении качества.

Дж. Харрингтон

Э.Причард, В.Барвик

# КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Перевод с англ. под ред. И.В.Болдырева СПб, ЦОП «Профессионал»,  
2011.



- Определить измеряемую величину
- Определить эталоны и единицы измерения
- Выбрать методику
- Провести валидацию методики
- Установить прослеживаемость параметров уравнения измерений
- Установить прослеживаемость других значимо влияющих параметров
- Калибровать измерительное оборудование
- Регистрировать результаты, неопределённость, прослеживаемость

# Требования к системе менеджмента качества

ГОСТ ИСО/МЭК  
17025-2009

Критерии по  
аккредитации



Приказ Минэкономразвития России

от 30 мая 2014 г. N 326

"Об утверждении Критериев аккредитации ....."

п. 23. Наличие разработанного ИЛ руководства по качеству, содержащего требования СМК....

п. 23.11. наличие правил управления качеством результатов испытаний, в т.ч. правил планирования и анализа результатов контроля качества испытаний...

# Требования к контролю качества испытаний по ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009

- 5.9.1 Лаборатория должна располагать процедурами управления качеством с тем, чтобы контролировать достоверность проведенных испытаний. Полученные данные должны регистрироваться так, чтобы можно было выявить тенденции, и там, где это рационально, должны применяться статистические методы для анализа результатов. Этот контроль должен планироваться и анализироваться.

# Резюме по ВЛКК в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025



Процедуры

Планирование

Регистрация

Анализ результатов

# ВЛКК ≠ приемлемость

*Приемлемость – для каждой пробы -  
соблюдение требований НД*

*ВЛКК - согласно плана-графика*



# Основополагающие НД на ВЛКК

- **ГОСТ Р ИСО 5725** «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» - 6 частей.
- **РМГ 76-2014** «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа»

## ПМГ 96-2009

### ГСИ «Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

- 5.3 Характеристики качества измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Для промежуточных результатов расчета характеристик качества измерений рекомендуется сохранять третью значащую цифру. При записи окончательного результата третью значащую цифру округляют в большую сторону. Допускается характеристики качества измерений представлять числом, содержащим одну значащую цифру. В этом случае вторую значащую цифру округляют в большую сторону, если цифра последующего неукazyваемого младшего разряда равна или больше пяти, или в меньшую сторону, если эта цифра меньше пяти.
- 5.4 При одинаковых числовых значениях (без учета знаков) нижних и верхних границ интервальных характеристик качества измерений указывают одно числовое значение. В противном случае границы указывают отдельно каждую со своим знаком.

# примеры:

- 1) экспериментальный результат: 0,0472,  $U$  или погрешность: 10 % или 0,00472, округление до 0,005,  
**запись результата в протоколе:  $0,047 \pm 0,005$ ;**
- 2) экспериментальный результат: 0,0834,  $U$  или погрешность: 20 % или 0,0166, округление до 0,017,  
**запись результата в протоколе:  $0,083 \pm 0,017$ ;**
- 3) экспериментальный результат: 0,0834,  $U$  или погрешность: 50 % или 0,0417, округление до 0,04,  
**запись результата в протоколе:  $0,08 \pm 0,04$ ;**
- 4) экспериментальный результат: 4747,  $U$  или погрешность: 10 % или 474,7, округление до 500 (одна значащая цифра 5),  
**запись результата в протоколе:  $4700 \pm 500$ ;**
- 5) экспериментальный результат: 872,  $U$  или погрешность: 45 % или 392,4, округление до 390 (две значащих цифры 39),  
**запись результата в протоколе:  $870 \pm 390$ .**

# Усреднение результатов

- Если Заказчик требует представление усредненных за определенный период данных, а первичные результаты представлены в виде значения меньше нижнего предела измерения ( $< C_H$ ), то при расчете усредненных результатов рекомендуется использовать половину значения нижнего предела измерений ( $0,5 C_H$ ).
- *Примеры:*
- а) экспериментальные результаты: 0,047; 0,523;  $< 0,02$ ; 0,18, усредненные данные:  $(0,047 + 0,523 + 0,01 + 0,18)/4 = 0,19$ ;
- б) экспериментальные результаты:  $< 0,02$ ;  $< 0,02$ ;  $< 0,02$ ; усредненные данные:  $0,01$ .

# Изучение методики

- Ознакомление с процедурами контроля точности, рекомендованными методикой
- Оценка возможности сохранения проб для повторного анализа
- Оценка возможности применения образцов сравнения
- др.

# Выбор возможных способов контроля

- A. Контроль правильности (методами добавки, разбавления, сравнения со стандартным образцом, межметодный контроль и т.п.)
- B. Контроль стабильности с применением контрольных карт.
- C. Сопоставление результатов измерения различных характеристик пробы.
- D. Контроль влияющих факторов
- E. Контроль отдельных операций
- F. Контроль процесса – комплексный контроль

# Процедуры обеспечения прослеживаемости

- ✓ Поверка (калибровка) – эталоны
- ✓ Применение эталонов в ИЛ:
  - *Построение градуировочных кривых (СО)*
  - *Приготовление растворов и смесей (СО)*

# Образцы для контроля

- ГСО, СОП (при отсутствии российских аналогов допускается использовать SRM);
- рабочие пробы с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы, разбавленные в определенном соотношении с известной добавкой определяемого компонента;
- рабочие пробы стабильного состава.



# Внутренний контроль сбора, обработки и выдачи аналитической информации

На стадиях сбора, обработки и выдачи аналитической информации возможно появление ошибок. Причины их возникновения многообразны, однако можно выделить три основные группы:

- ошибки при расчете конечных результатов химических анализов;
- ошибки при записи на бумажные носители;
- ошибки при записи на магнитные носители и в базу данных.

# Контроль расчетов результатов анализов

При расчете конечных результатов химических анализов может возникать множество ошибок чаще всего за счет:

- *использования в одном вычислении различных единиц объема или концентрации;*
- *изменения в ходе анализа объема пробы (разбавление или концентрирование);*
- *применения различных сокращений при обозначении растворов и использовании этих сокращений в расчетных формулах;*
- *пересчета содержания определяемого компонента, выраженного в одной химической форме в другую и т.д.*

Поэтому необходим визуальный и логический контроль получаемых результатов!

Для уменьшения ошибок на этапе сбора информации для отчетной документации требуется:

- *наглядное отражение информации, исключение громоздкости и запутанности в документах;*
- *обладание некоторой долей информативной избыточности, облегчающей визуальную проверку;*
- *совпадение с выходными (экранными) формами документов автоматизированных информационных систем, используемых в лаборатории.*

# Контроль качества

- повторяемость
- воспроизводимость
- пределы внутрилабораторной воспроизводимости
- неопределенность измерений  
(для КХА = погрешность)

## «Лестница» для процедуры измерения, используемой в ИЛ

### Шаг 1:

Смещение методики – систематический эффект, присущий МВИ (различные методики) – **методика, как таковая**

### Шаг 2:

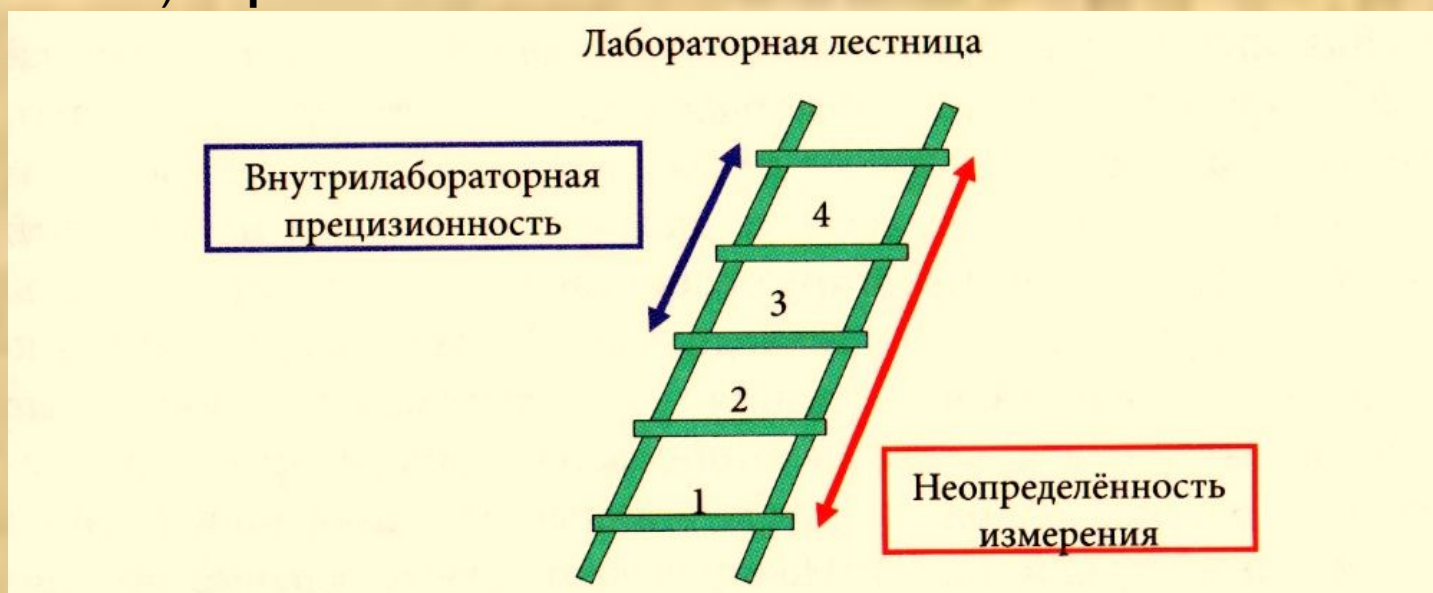
Лабораторное смещение – систематический эффект, присущий этой ИЛ (МСИ) – **методика, используемая в условиях ИЛ**

### Шаг 3:

Изменения изо дня в день – сочетание случайных и систематических эффектов разных факторов (например, временной эффект) - **ежедневные вариации**

### Шаг 4:

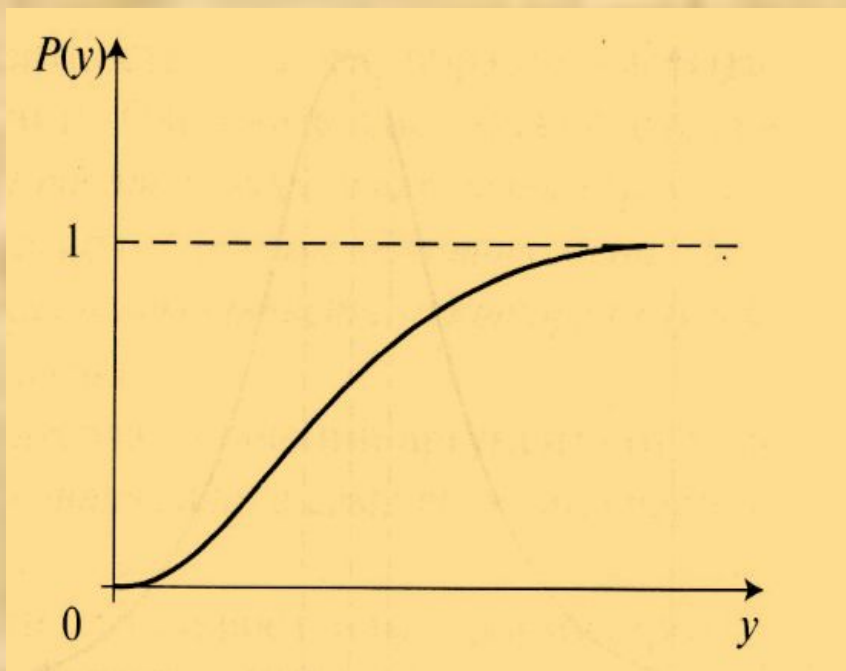
Повторяемость – случайный эффект (неоднородность образца является частью повторяемости) - **проба**



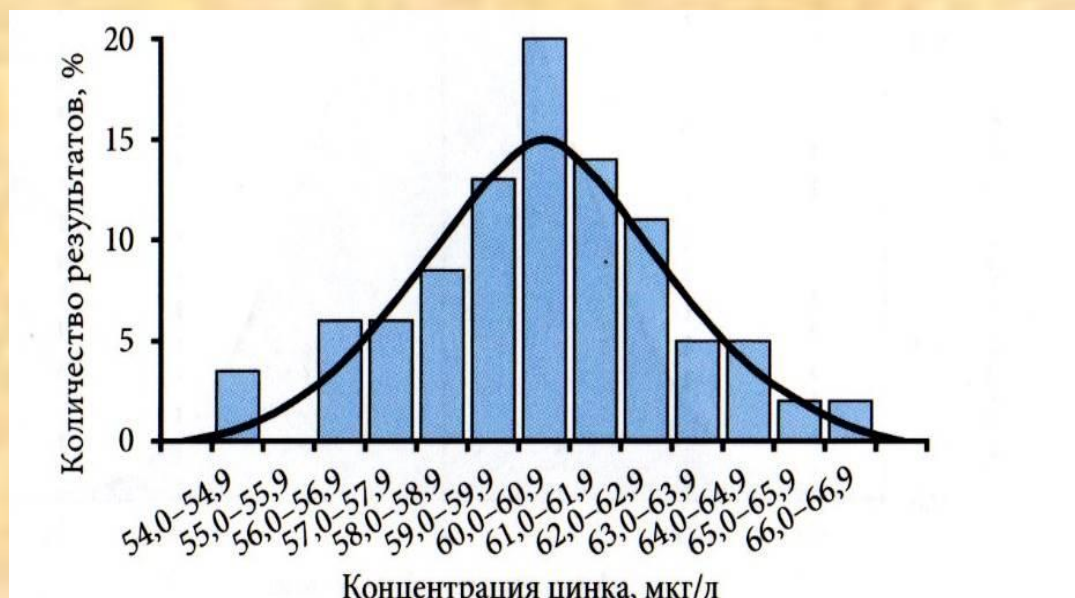
# Функция распределения вероятности случайной величины

- $P(y) = P(y < y_i)$

- плотность вероятности
- математическое ожидание
- дисперсия

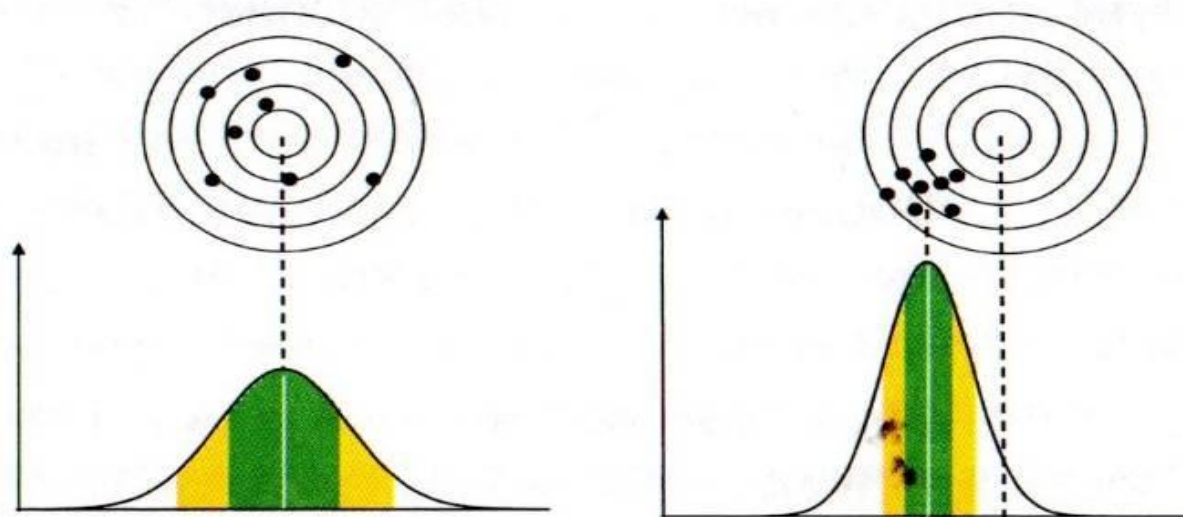


## Нормальное распределение ( $n > 10$ )



Гистограмма,  
иллюстрирующая  
распределение  
контрольных значений  
= кривая  
распределения.

# Форма кривой распределения



Форма кривой нормального распределения в зависимости от разброса результатов, т. е. внутрилабораторной воспроизводимости: плохая воспроизводимость даст большое стандартное отклонение, при этом получим широкую кривую (слева). Если воспроизводимость хорошая, то стандартное отклонение мало и кривая нормального распределения будет узкой (справа). Положение максимума демонстрирует правильность анализа. В первом примере среднее значение совпадает с истинным значением. В примере справа результаты систематически слишком занижены (среднее значение,  $T$  — истинное значение или опорное значение, смещение рассчитывается как  $T$ )



## Математическое ожидание случайной величины

*Математическое ожидание случайной величины* — это наиболее вероятное ее значение. Математическое ожидание выражает усреднение функции случайной величины при помощи закона распределения аргумента. В соответствии с этим математическое ожидание можно определить как сумму произведений всех возможных значений случайной величины на вероятности обладания случайной величиной этими значениями.

## Генеральное среднее случайной величины

*Среднее значение случайной величины для генеральной совокупности* определяется как математическое ожидание случайной величины.

## Выборочное среднее случайной величины (среднее)

*Выборочное среднее случайной величины  $x$*  есть среднее значение результатов наблюдений  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , т. е.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (2.1)$$

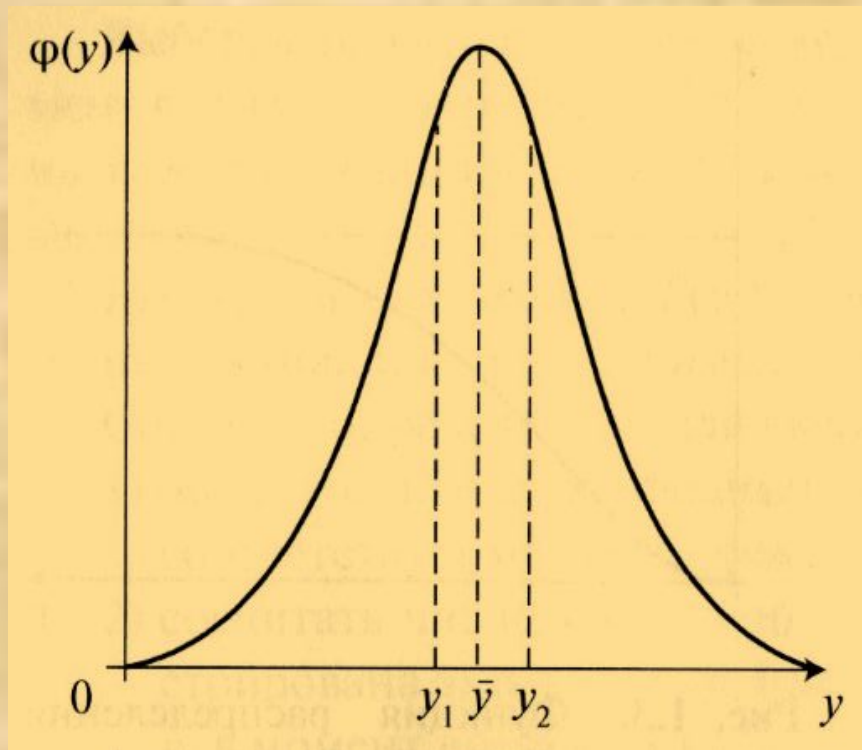
Выборочное среднее случайной величины называют также *средним арифметическим*.

# Доверительный интервал

Конкретное значение вероятности, принятое экспериментатором для выделения наиболее вероятных значений измеряемой величины из всех мыслимых ее значений, получило название *доверительной вероятности*.

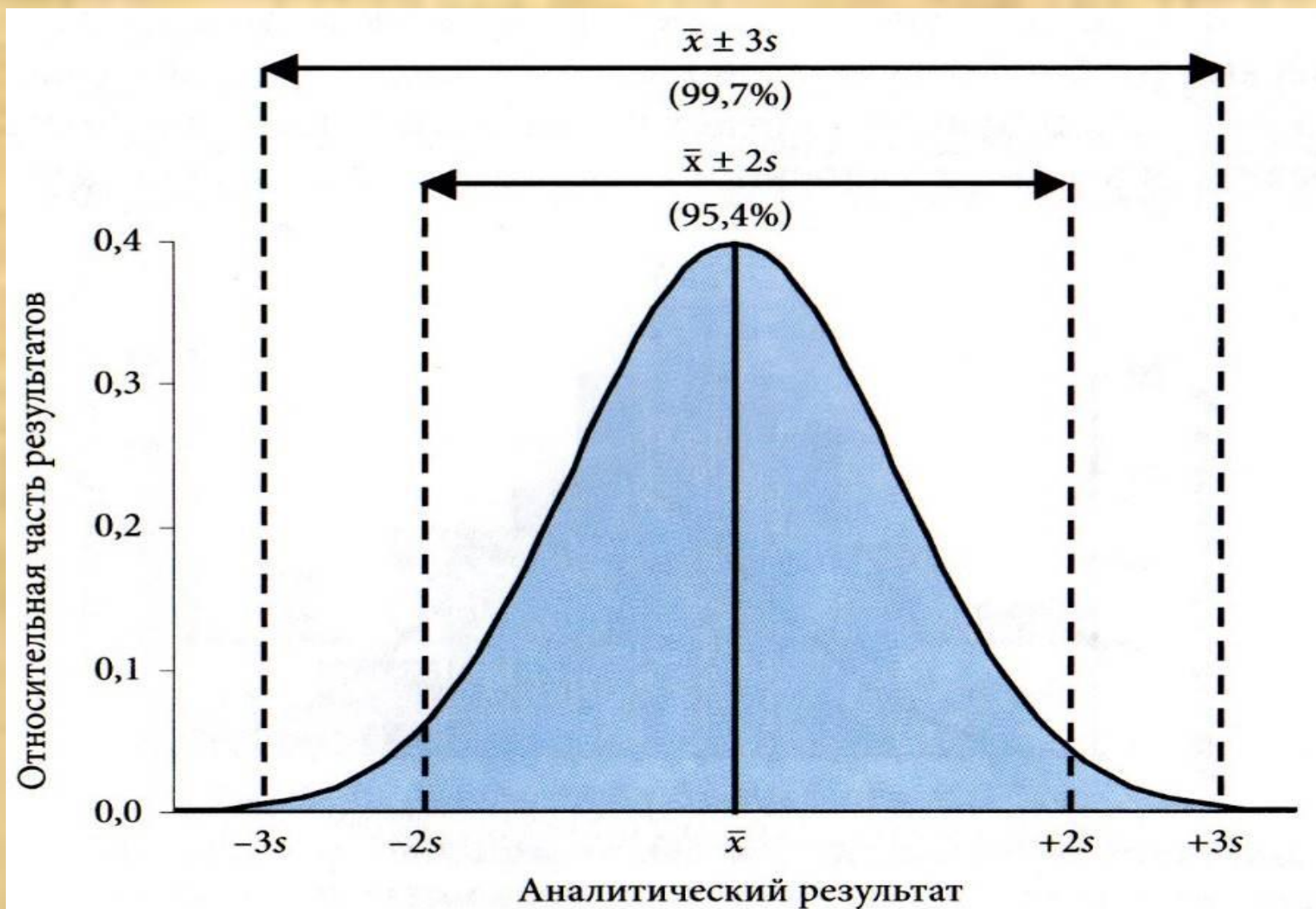
Для каждой доверительной вероятности «набор» наиболее вероятных значений анализируемой величины (интервал значений) будет своим. Этот интервал значений получил название доверительного интервала. *Доверительным интервалом* называется интервал значений измеряемой величины, являющихся наиболее вероятными при выбранной доверительной вероятности.

# Функция распределения плотности вероятности случайной величины

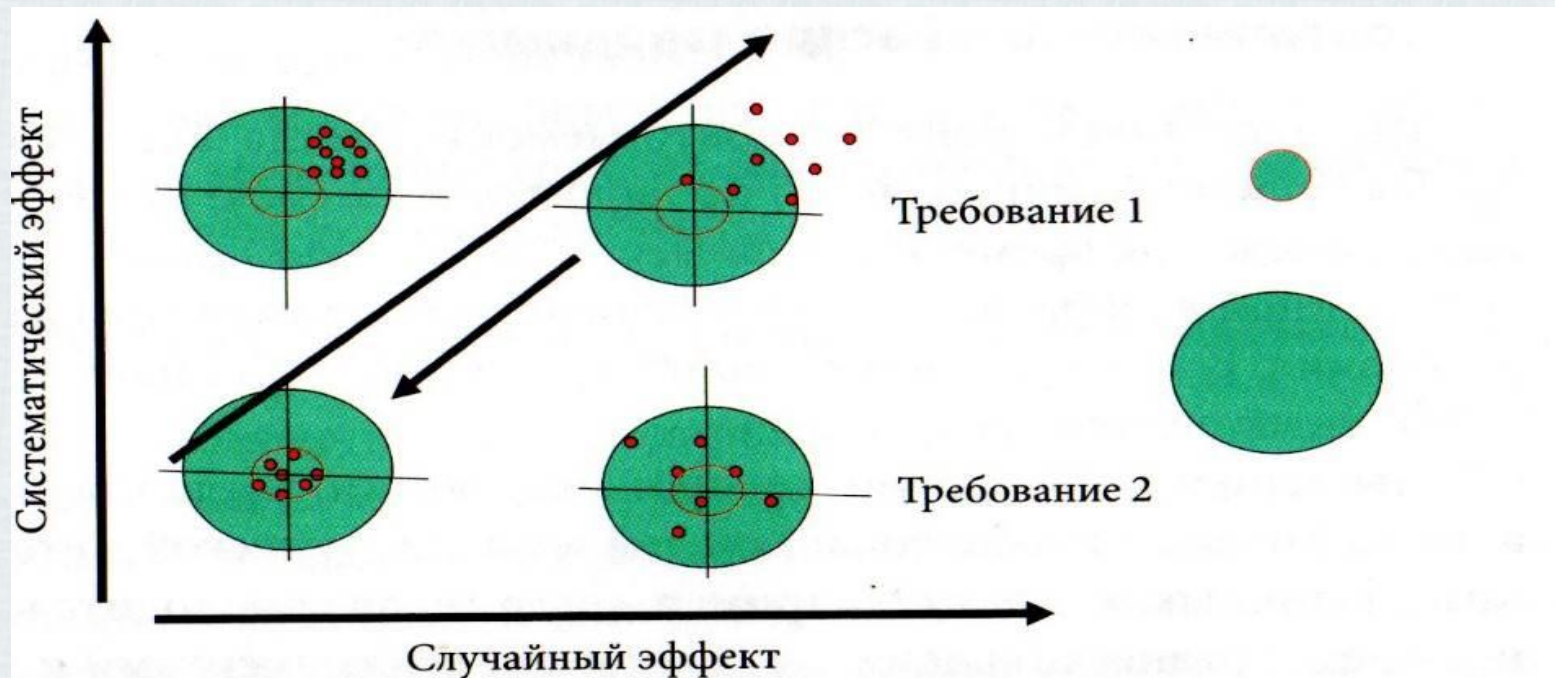


- 
- $\Delta y = U\sqrt{\sigma^2}$
- $\Delta y = t_{1/2}\sqrt{\sigma^2}$

Кривая нормального распределения, иллюстрирующая вероятность расположения результата в данных пределах (среднее значение,  $s$  – СКО)



# Сочетание случайных и систематических эффектов



Случайные и систематические погрешности, влияющие на результаты анализа, и неопределенность измерений могут быть проиллюстрированы в виде мишени для стрельбы, в центре которой находится опорное или истинное значения. Каждая точка представляет собой аналитический результат. Два круга иллюстрируют различные требования к качеству анализа. Требование 1 выполняется только на левой нижней мишени, а требование 2 — во всех случаях, кроме правой верхней мишени. На левой верхней мишени представлена типичная ситуация для большинства лабораторий

## норматив контроля - требование

Установленные значения неопределенности или характеристики погрешности и составляющих неопределенности или характеристики погрешности для любого результата из совокупности результатов анализа, полученного при соблюдении требований конкретной методики при ее реализации в отдельной лаборатории.

*Числовое значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим (или несоответствующим) установленным требованиям.*

*Нормативы контроля должны быть взаимоувязаны с соответствующими показателями качества.*

К показателям качества методики анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности (если методика предназначена для применения в одной лаборатории).

### **Статистические оценки показателей качества результатов анализа:**

Оценки показателей качества результатов анализа, полученные на основе небольшого числа результатов анализа.

## ТОЧНОСТЬ

Результат контрольной процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле

$$K_K = \bar{X} - C$$

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\text{Л}}$$

$$|K_K| \leq K$$

$$\Delta_{\text{Л}}(C) = \alpha_1 + \alpha_2 C$$



## Метод добавок, разбавления, варьирования навески

Метод добавок, метод разбавления пробы используют при наличии условий для создания проб с введенными добавками и разбавленных проб, адекватных анализируемым пробам, и при отсутствии возможности по условиям методики анализа или экономической нецелесообразности применять другие способы контроля точности.

## Рекомендуемые значения коэффициента разбавления и добавки в зависимости от показателя точности результатов анализа

Показатель точности результатов анализа, интервальная оценка $\delta_{\text{Д}}$ , % относит.	Коэффициент разбавления (изменения навески) $\eta$ , не менее	Значение добавки, % от содержания компонента в пробе (используемой для внесения добавки), не менее
10	1,2	22
20	1,5	50
30	1,9	86
40	2,3	130
50	3	200

# Метод добавок

Вещество (материал) добавки должно быть более концентрированным по определяемому компоненту, чем проба. В общем случае должно быть выполнено следующее условие:

$$\frac{C_{\text{доб}}}{C_{\text{проб}}} > \frac{\omega}{100} + 1$$

Объем добавки  $V_{\text{доб}}$ , см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$V_{\text{доб}} = \frac{V_{\text{проб}} \frac{\omega}{100}}{\frac{C_{\text{доб}}}{C_{\text{проб}}} - \left( \frac{\omega}{100} + 1 \right)}$$

Содержание определяемого компонента в пробе с добавкой  $C'_{\text{проб}}$  рассчитывают по формуле

$$C'_{\text{проб}} = C_{\text{проб}} \left( \frac{\omega}{100} + 1 \right)$$

Массу добавки  $m_{\text{доб}}$ , мг, рассчитывают по формуле

$$m_{\text{доб}} = C_{\text{проб}} V_{\text{проб}} \frac{\omega}{C} \cdot 10^{-3}$$

Результат контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$  рассчитывают по формуле

$$K_{\text{к}} = \bar{X}' - \bar{X} - C_{\text{д}}$$

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{д},\bar{X}}^2 + \Delta_{\text{д},X}^2}$$

если  $\Delta_{\text{д},\bar{X}} = \Delta_{\text{д},X} = \Delta_{\text{д}}$

$$K = \Delta_{\text{д}} \sqrt{2} = 1,41 \Delta_{\text{д}}$$

$$|K_{\text{к}}| \leq K$$

# Метод разбавления

Значение коэффициента разбавления  $\eta$  удовлетворяет условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{\text{п, } \bar{X}} + \Delta_{\text{п, } \frac{\bar{X}}{\eta}})$$

Результат контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$  рассчитывают по формуле

$$K_{\text{к}} = \eta \bar{X}' - \bar{X}$$

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\eta^2 \Delta_{\text{п, } \bar{X}'}^2 + \Delta_{\text{п, } \bar{X}}^2}$$

если  $\Delta_{\text{п, } \bar{X}'} = \Delta_{\text{п, } \bar{X}} = \Delta_{\text{п}}$  и  $\eta = 2$

$$K = \Delta_{\text{п}} \sqrt{5} = 2,24 \Delta_{\text{п}}$$

$$|K_{\text{к}}| \leq K$$

# Метод варьирования навески

Коэффициент изменения навески  $\eta$  рассчитывают по формуле

$$\eta = m_{\text{проб}} / m'_{\text{проб}}$$

Значение коэффициента изменения навески  $\eta$  удовлетворяет условию

$$\bar{X} - \frac{\bar{X}}{\eta} > (\Delta_{\text{п, X}} + \Delta_{\text{п, X}} \frac{1}{\eta})$$

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X}$$

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{п, X}}^2 + \Delta_{\text{п, X}'}^2}$$

$$K = 1,41 \Delta_{\text{п, X}}$$

# Пример:

При анализе некоторого компонента в пробах некоторой органической субстанции обнаружили величину  $A$ , составляющую 200 отн.ед. Линейный диапазон метода составляет три порядка [1-1000] отн.ед.

Примем соотношение **ан.сигнал:конц.** как 1:1.

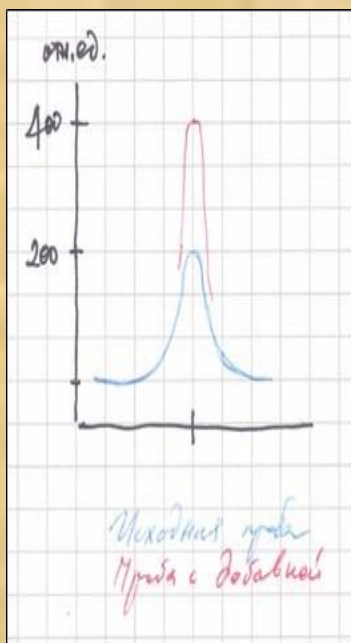
Добавка может составить (50-100)% от найденного значения, например, величину от 100 до 200 отн.ед., а общая величина [проба + добавка], соответственно, 200-400 отн.ед.

Как правило, величины до 25%, а сейчас это (0-50) отн.ед. можно и не заметить, а добавка больше 100% может задавить исходный сигнал, и увидим только добавку и, возможно, не сможем оценить суммарное поведение компонента.

На представленной слева иллюстрации - добавка в 100% найденной величины.

**Основной вопрос:** Какую долю добавки можно обнаружить при анализе, какая найденная величина считается успехом в методе, а какая нет. Если обнаружено:

- а) (75-100)% добавки – полная корреляция.
- б) (50-75)% добавки- достоверная корреляция. Мероприятия - использовать более чистые реактивы и растворители, сменить оборудование или принять иные меры по снижению ошибки.
- в) (25-50)% добавки, то, возможно, матричные эффекты, химическое взаимодействие между компонентами матрицы и анализируемым компонентом или другие несистематические потери, например, на стадии пробоотбора.
- г) <25% добавки говорят о том, что без добавки, это был, возможно, совсем и не искомый аналитический сигнал. Вероятно, сигнал будет в другой области, либо используемый метод неприменим к анализу этого компонента.



# Повторяемость

Значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости при реализации методики анализа в конкретной лаборатории.

*Анализ одной пробы (или идентичных проб) проводится несколько раз за короткий промежуток времени (например, в тот же день) одним человеком, в одной лаборатории, с использованием одного и того же оборудования.*

*Наименьший возможный разброс результатов*

# Воспроизводимость

*Проба анализируется с использованием той же аналитической методики, но в различных условиях, например, когда анализ проводится в разное время, разными людьми, различными инструментами и в **разных** лабораториях.*

**Предел внутрилабораторной воспроизводимости:**  
допускаемое для принятой вероятности абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной воспроизводимости.



- $\Delta y = U \sqrt{\sigma^2}$
- $\Delta y = t_{1/2} \sqrt{\sigma^2}$

## Пример

Предположим, что нас просили определить общее содержание азота в сточных водах, и что допустимый предел для общего азота в этих стоках составляет 10 мг/л.

Наша работа заключается в том, чтобы гарантировать неопределенность измерений настолько низкой, насколько это возможно будет сделать при концентрациях, близких к предельной величине 10 мг/л. Общие рекомендации во многих директивах ЕС  $SR_W$  — 5% от этого уровня<sup>2</sup>.

Большинство лабораторий могут определить общее содержание азота с относительным  $SR_W$  5%. Необходимо убедиться, что дается оптимальное качество при концентрациях, близких к предельному значению. Допустимое требование таково, что мы можем анализировать с 5%  $SR_W$  не только 10 мг/л, но и половину этого уровня, т. е. 5 мг/л. Требуемая максимальная  $SR_W$  измеряется в единицах концентрации, поэтому она будет 5% от  $\frac{1}{2} \cdot 10$  мг/л = 0,25 мг/л.

В результате получаем следующие требования к  $SR_W$ : 0,25 мг/л или 5%, что выше. На практике это означает, что для всех концентраций ниже 5 мг/л требуемая  $SR_W$  составляет 0,25 мг/л. С 5 мг/л и выше требуется 5%  $SR_W$ .

# Смещение

*Смещением называется ситуация, когда результаты стремятся быть больше или меньше опорного значения.*

*Вариация смещения может быть связана с периодом времени из-за изменений оборудования или условий в ИЛ.*

# Типичные источники систематических эффектов:

- ✓ нестабильность проб в промежуток времени между отбором пробы и анализом;
- ✓ определения всех форм аналита;
- ✓ помехи – эффект связан с получением отклика от другого вещества в матрице пробы. Систематическим эффектом также является различие угла наклона градуировочной кривой для градуировочных растворов и обычной пробы;
- ✓ смещенная градуировка – проба и градуировочные растворы получены по разным процедурам, или имеют различную матрицу; недостаточная чистота реактива; градуировочная кривая не линейна в диапазоне измерений.
- ✓ поправка холостого опыта (завышенное или заниженное значение), если процедура пробоподготовки для холостой пробы и градуировочного образца различны.

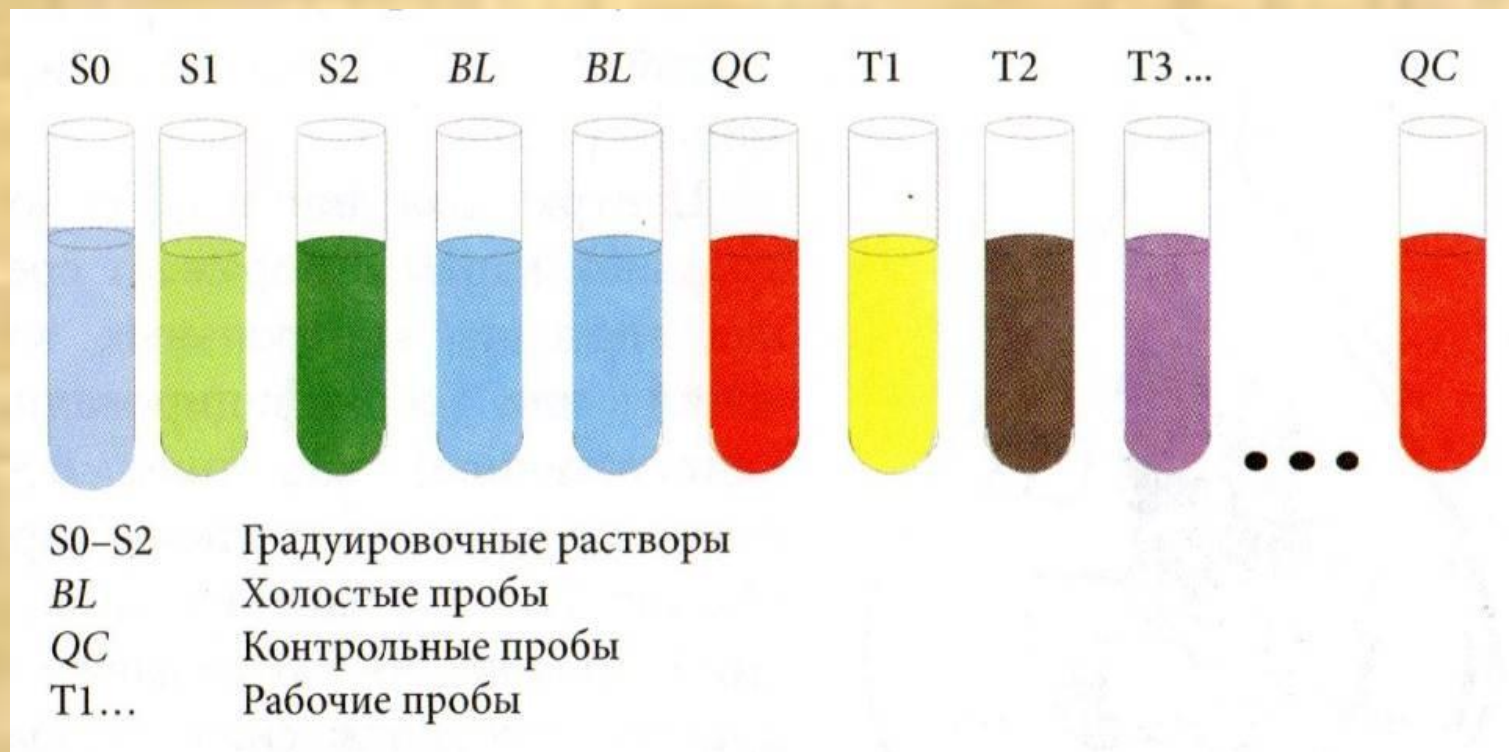
# анализ

**Контрольные карты:** мощный и простой инструмент для ежедневного контроля качества в аналитической работе, связанной с рутинными определениями.

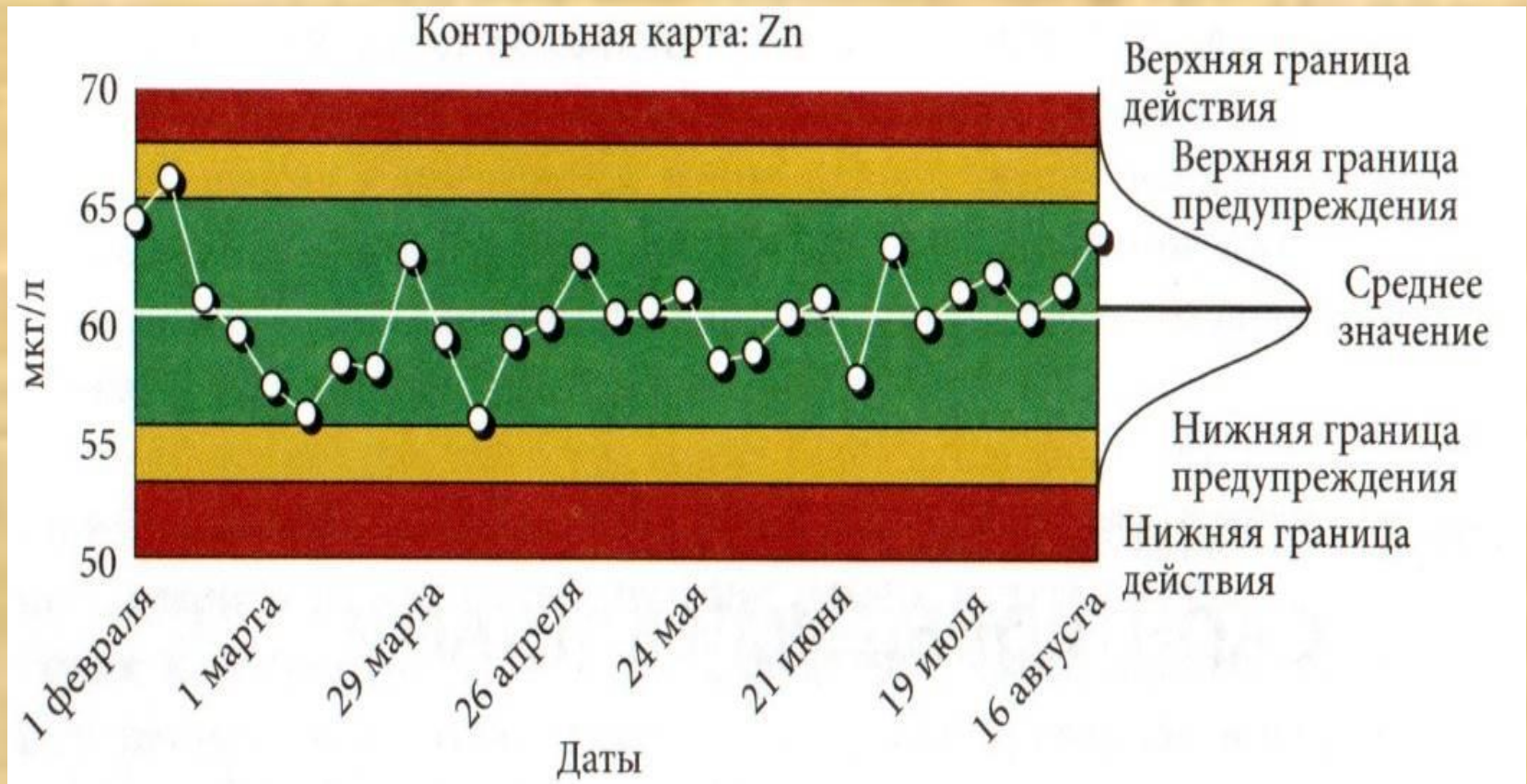
**Принцип:** анализ контрольных проб совместно с рутинными.

**Материал:** стандартные растворы, рабочие пробы, холостые пробы (для выявления примесей), лабораторный контрольный материал и стандартные образцы.

# Пример анализа двух контрольных проб в серии



# Связь между кривой нормального распределения и контрольной картой



# Рекомендации при записи контрольных значений

- ✓ Присваивать контрольным значениям на одну значащую цифру больше, чем обычным результатам
- ✓ Сообщать о значениях ниже предела обнаружения
- ✓ Сообщать об отрицательных значениях

# Виды карт

- Наиболее важные:
- X-карты;
- Карты размахов,  $R$  или  $r$  (%)



# X-карты

Статистические контрольные пределы	Целевые контрольные пределы <sup>3</sup>
Контрольные пределы вычисляются из стандартного отклонения совокупности контрольных результатов ( $s$ ), полученных за длительный период времени (например, один год) Предел предупреждения $\pm 2s$ Предел активности $\pm 3s$	Контрольные пределы устанавливаются на основе требований к качеству результатов анализа. Стандартное отклонение для контрольной карты ( $s$ ) оценивается исходя из требований $S_{Rw}$ Предел предупреждения $\pm 2s$ Предел активности $\pm 3s$

Центральная линия средних значений	Центральная линия эталонных значений
Среднее значение рассчитывают по контрольным значениям, полученным в течение долгого времени, например, один год Центральная линия устанавливается как среднее значение	Контрольный образец является образцом сравнения или хорошо изученным образцом Центральная линия устанавливается как номинальное значение

# Пример 1

Требования внутрилабораторной воспроизводимости не установлены, и метод выполняется с  $S_{Rw} = 6\%$ . Пределы предупреждения установлены как удвоенное стандартное отклонение метода  $\pm 12\%$ , а пределы действия — как утроенное стандартное отклонение  $\pm 18\%$ . Среднее значение контрольного образца 59,2 мкг/л; так,  $\pm 12\%$  равно  $\pm 7,1$  мкг/л и  $\pm 18\%$  равно  $\pm 10,7$  мкг/л. Пределы предупреждения будут  $59,2 \pm 7,1$  мкг/л (52,1 и 66,3 мкг/л), а пределы действия будут  $59,2 \pm 10,7$  мкг/л (48,5 и 69,9 мкг/л).

# Пример 2

Целевые контрольные пределы и ЦЛ средних значений — см. также примеры 1 и 2.

Требование внутрилабораторной воспроизводимости:  $S_{Rw} = 5\%$ ; методика выполняется с меньшей  $S_{Rw}$ . Пределы предупреждения устанавливаются как удвоенное стандартное отклонение требования  $\pm 10\%$ , а предел действия — как утроенное стандартное отклонение  $\pm 15\%$ . Среднее значение контрольного образца 59,2 мкг/л; так,  $\pm 10\%$  равно  $\pm 5,9$  мкг/л и  $\pm 15\%$  равно  $\pm 8,9$  мкг/л. Пределы предупреждения будут  $59,2 \pm 5,9$  мкг/л (53,3 и 65,1 мкг/л), а пределы действия будут  $59,2 \pm 8,9$  мкг/л (50,3 и 68,1 мкг/л).

# Пример 3

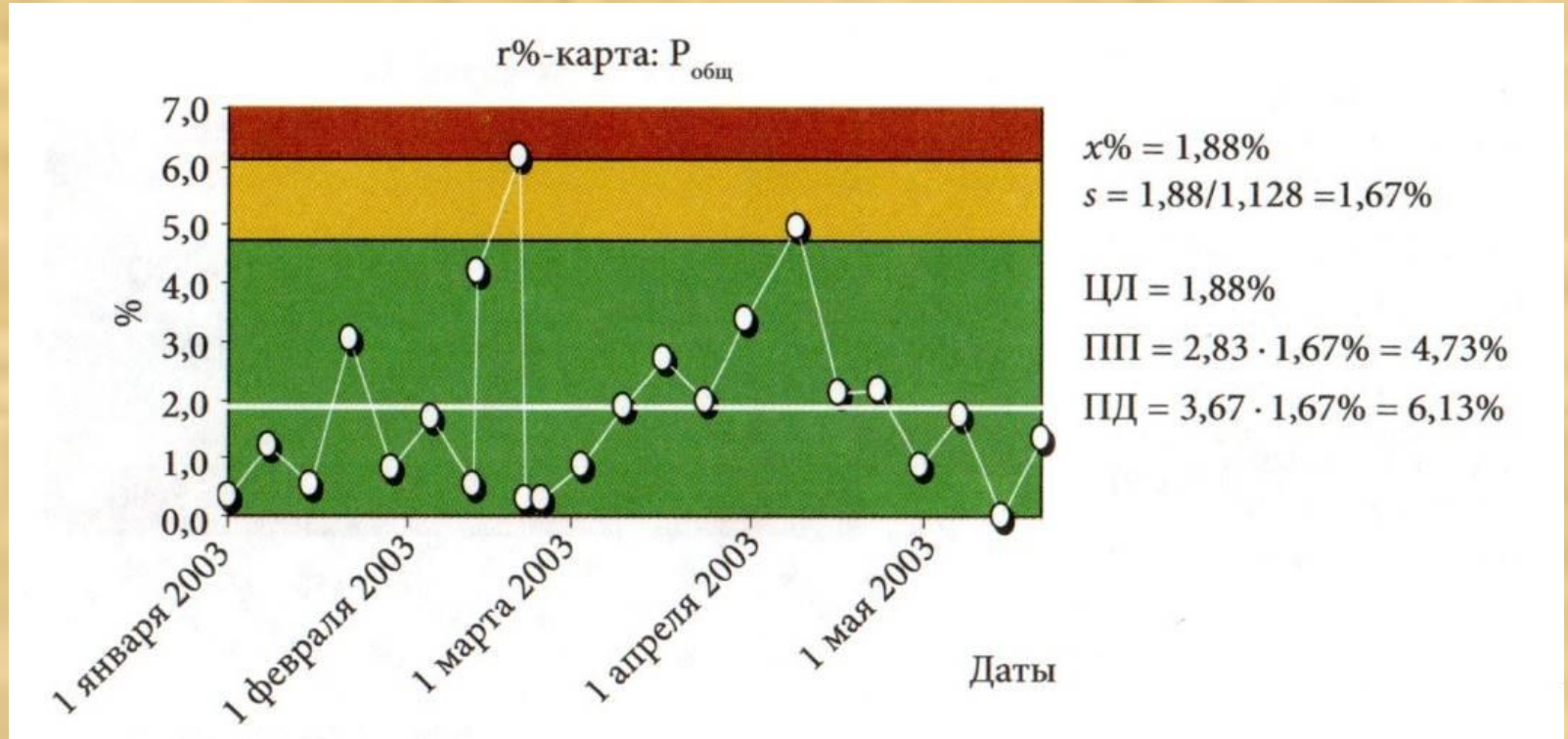
Целевые контрольные пределы и центральная линия эталона (см. также примеры 5 и 7).

Требование внутрилабораторной воспроизводимости  $S_{Rw} = 5\%$  и метод выполняется с меньшей  $S_{Rw}$ . Пределы предупреждения устанавливаются как удвоенное стандартное отклонение требования  $\pm 10\%$ , а предел действия — как утроенное стандартное отклонение  $\pm 15\%$ . Среднее значение контрольного образца 59,2 мкг/л, а опорное значение 60,0 мкг/л, поэтому пределы предупреждения будут  $60,0 \pm 6,0$  мкг/л (54,0 и 66,0 мкг/л), а пределы действия будут  $60,0 \pm 9$  мкг/л (51,0 и 69,0 мкг/л).

# Карты размахов

Статистические контрольные пределы	Целевые контрольные пределы
Контрольные пределы устанавливаются на основе результатов анализа контрольного образца	Контрольные пределы устанавливаются на основе требований к повторяемости
Для длительного периода времени рассчитывается средний размах Для повторных анализов ( $n = 2$ ) $s = (\text{средний размах})/1,128$ . Центральной линией является средний размах Верхний предел предупреждения $+ 2,83s$ Верхний предел действия $+ 3,69s$	Стандартное отклонение $s$ для контрольной карты оценивается исходя из требований. Для $n = 2$ центральная линия равна $1,128s$  Верхний предел предупреждения $+ 2,83s$ Верхний предел действия $+ 3,69s$

# r-карта



# Пример 1

Статистические контрольные пределы — см. также пример 3 (R) и пример 6 (r%) в главе 14.

Средний размах, рассчитанный за длительный период времени, составил 0,402% (абс.). Тогда стандартное отклонение  $0,402/1,128 = 0,356$ . Предел предупреждения для карты размахов устанавливается на  $+2,83 \cdot 0,356 = 1,0\%$ , а предел действия  $3,69 \cdot 0,356 = 1,3\%$ .

# Пример 2

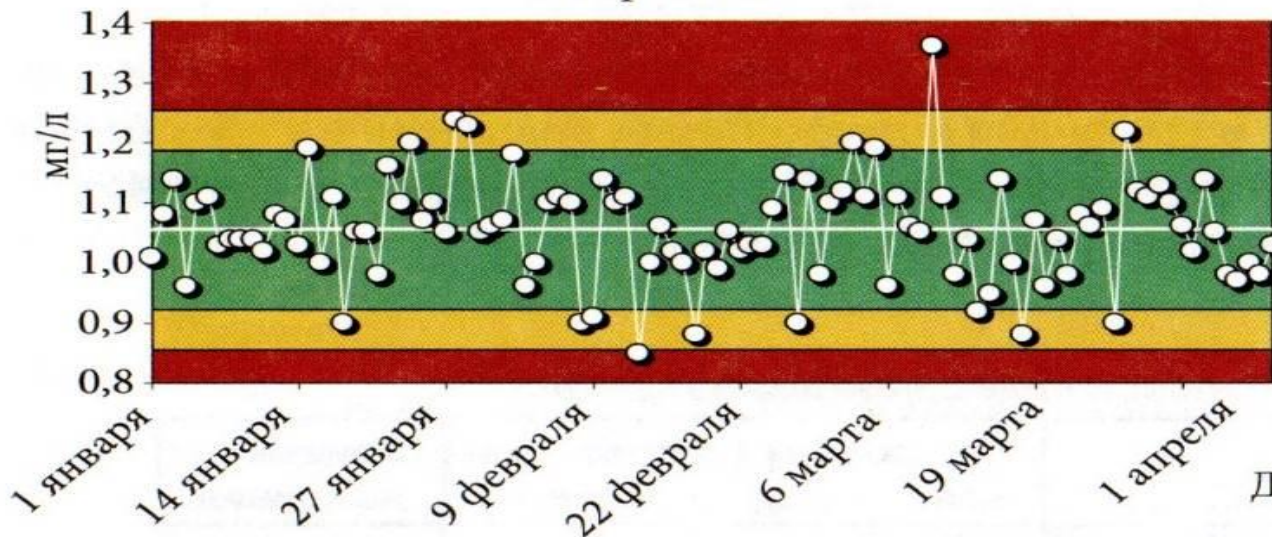
Целевые контрольные пределы.

Предел повторяемости  $r$  часто дается в стандартном методе, в этом примере он равен 1% (в 19 из 20 разница между двумя результатами должна быть меньше 1%). По данным этого предела рассчитывается стандартное отклонение повторяемости  $s_r = r/2,84 = 0,357\%$ . Предел предупреждения для карты размахов устанавливается на  $+2,83 \cdot 0,357 = 1,0\%$ , а предел действия —  $3,69 \cdot 0,357 = 1,3\%$ .



# Пример:

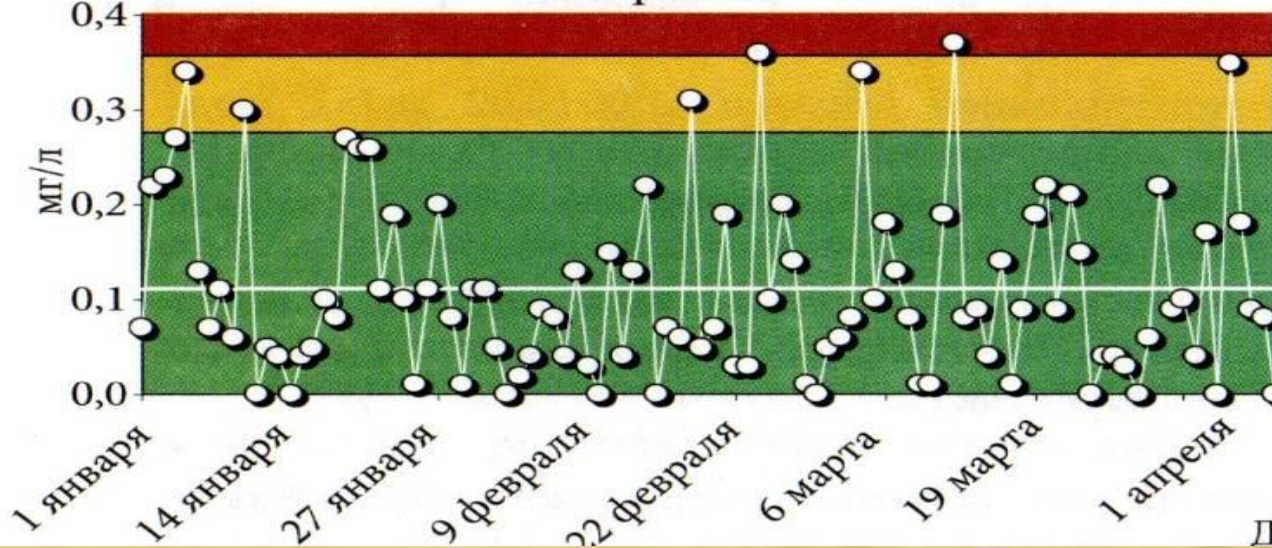
## X-карта: Cu



$\bar{x} = 1,055$  и  
 $s = 0,0667$  мг/л  
ЦЛ: 1,055 мг/л  
ПП:  $1,055 \pm 2 \cdot 0,0667$  мг/л  
(0,92 и 1,19 мг/л)  
ПД:  $1,055 \pm 3 \cdot 0,0667$  мг/л  
(0,85 и 1,255 мг/л)

Даты

## R-карта: Cu



Средний размах =  
= 0,11 мг/л  
ЦЛ: 0,11 мг/л  
 $s_r = 0,11/1,128 = 0,0975$   
ПП:  $2,833 \cdot 0,0975 =$   
= 0,28 мг/л  
ПД:  $3,686 \cdot 0,0975 =$   
= 0,36 мг/л

Даты

ПРАКТИКА

# **ЗАДАЧИ**

В результате взвешивания образца получены следующие значения: 1,3310 мг, 1,3290 мг, 1,3455 мг, 1,3172 мг, 1,3339 мг? Определите вес образца и запишите результат с учетом правил округления.

- 

- $\Delta y = U \sqrt{\sigma^2}$

- $\Delta y = t_{1/2} \sqrt{\sigma^2}$

В результате взвешивания образца получены следующие значения: 1,3310 мг, 1,3290 мг, 1,3455 мг? Определите вес образца и запишите результат с учетом правил округления.

- 

- $\Delta y = U \sqrt{\sigma^2}$

- $\Delta y = t_{1/2} \sqrt{\sigma^2}$