

УТВЕРЖДАЮ

Директор НИИ Химии

_____ Е. В. Сулейманов

«_____» _____ 2014г.

ПОЛОЖЕНИЕ

о внутреннем контроле качества результатов количественного химического анализа (измерений)

РАЗРАБОТАНО

Руководитель ИАЦ

_____ А. Д. Зорин

“_____” _____ 2014 г.

Нижний Новгород

2014 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 ВВЕДЕНИЕ

1.1 Область распространения

1.2 Термины. Определения. Сокращения

1.3 Цели

1.4 Внутренние проверки

1.5 Заключение об эффективности процесса

2 Формы проведения внутреннего контроля

3 Периодическая проверка соблюдения

процедуры выполнения МВИ

4 Контроль повторяемости результатов измерений

5 Контроль внутрилабораторной прецизионности (воспроизводимости)

6 Контроль точности

7 Контроль стабильности результатов измерений

8 Меры корректирующего воздействия

9 Составление графиков внутреннего контроля

Приложение А Лист ознакомления

1 ВЕДЕНИЕ

1.1 Область распространения

Настоящий документ распространяет свои требования на деятельность Испытательного аналитического центра в области процесса внутрилабораторного контроля погрешности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 и ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009, РМГ 76-2004.

1.2 Термины. Определения. Сокращения.

1.2.1 Прецизионность – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных установленных условиях.

1.2.2 Воспроизводимость результатов измерений – прецизионность в условиях воспроизводимости (измерений одной и той же величины, полученными одним и тем же методом в разных лабораториях, разными операторами, в разное время).

1.2.3 Повторяемость (сходимость) – близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины, выполненных повторно одними и теми же средствами, одним и тем же методом в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью (условия повторяемости).

1.2.4 Предел повторяемости (сходимости) – допускаемое абсолютное расхождение между наибольшими и наименьшими результатами из n результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ в условиях повторяемости.

1.2.5 Предел воспроизводимости – допускаемое абсолютное расхождение между двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P=0,95$ в условиях воспроизводимости.

1.2.6 Правильность анализа – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений к истинному (опорному) значению.

1.2.7 Точность анализа – степень близости результата измерений к истинному (опорному) значению.

1.2.8 НД – нормативный документ.

1.2.9 КХА – количественный химический анализ.

1.2.10 МВИ – методика выполнения измерений.

1.2.11 r – предел повторяемости (норматив контроля сходимости).

1.2.12 r_K – фактическое расхождение между результатами анализа при контроле повторяемости (сходимости).

1.2.13 R – предел воспроизводимости (норматив контроля воспроизводимости).

1.2.14 R_K – фактическое расхождение между результатами анализа при контроле воспроизводимости.

1.2.15 СИ – средство измерения.

1.2.16 СО – стандартный образец.

1.2.17 K_K – фактическое расхождение между заданным и найденным значением определяемого показателя при контроле погрешности.

1.2.18 K – норматив контроля погрешности.

1.2.19 СТП – стандарт предприятия.

1.3 Цели

1.3.1 Настоящий документ устанавливает процесс системы качества, направленный на:

- оценивание соответствия фактических показателей качества результатов измерений их нормативным значениям в соответствии с нижеприведенными алгоритмами;
- своевременное выявление и устранение причин неудовлетворительного качества результатов измерений;
- получение оперативной информации о качестве анализов и принятие мер по его повышению.

1.4 Внутренние проверки

1.4.1 При проведении внутренних проверок эффективности настоящего процесса проверяется деятельность по обеспечению единства измерений, которая включает в себя:

- проверку правильности применения методик;
- оперативный контроль качества результатов измерений;
- статистический контроль качества результатов измерений;
- меры корректирующего воздействия.

1.4.2 Периодичность внутренних проверок данного процесса установлена зам. руководителя ИАЦ – 12 мес.

1.5 Заключение об эффективности процесса

Заключение о степени эффективности процесса делают в соответствии с оценкой внутренних проверок и независимых внешних отзывов, получаемых непосредственно заведующими лабораториями.

2 Формы проведения внутреннего контроля

Внутренний контроль качества результатов измерений в лаборатории осуществляется в следующих формах:

- периодическая проверка соблюдения процедуры выполнения МВИ;
- контроль повторяемости (сходимости) результатов измерений;
- контроль воспроизводимости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости;
- контроль промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности;
- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- контроль погрешности (точности) результатов измерений.

3 Периодическая проверка

соблюдения

процедуры выполнения МВИ

При периодической проверке соблюдения процедуры выполнения МВИ проверяют:

- соответствие фактического материально-технического обеспечения (средства измерений - (СИ), вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы и др.) документу на МВИ;
- обоснованность замены СИ, оборудования, реактивов, материалов и др. на другие по своим характеристикам не уступающие указанным в МВИ;
- техническое состояние СИ и вспомогательного оборудования, в частности, наличие свидетельств о поверке, отсутствие очевидных неисправностей;
- соблюдение требований техники безопасности;
- соответствие тексту методики последовательности и правильности выполнения исполнителями всех предусмотренных операций (пробоотбор, пробоподготовка; эксплуатация и хранение средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов; проведение анализа);
- правильность расчетов и обозначения размерностей физико-химических величин;
- условия проведения операций и измерений (температурный режим, влажность, давление и т.д.);
- квалификацию и гарантийный срок хранения используемых образцов для градуировки и контроля, применяемых материалов и реактивов;
- соблюдение техники лабораторных работ;
- число проводимых параллельных определений и последовательных взвешиваний при доведении навески до постоянной массы.

4 Контроль повторяемости результатов измерений

4.1 Цель проведения контроля приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) - выявление и исключение из результатов текущих измерений грубых промахов, предотвращение выдачи недостоверных результатов КХА.

4.2 Если абсолютное расхождение между результатами не превышает предела повторяемости (r), оба результата параллельных определений признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают их среднее арифметическое.

4.3 Пределом повторяемости (r) являются допустимые расхождения между результатами параллельных определений, приведенные в НД на МВИ.

4.4 Алгоритм проведения контроля повторяемости (сходимости) следующий:

Для контроля повторяемости рассчитывают фактическое расхождение (r_K) между результатами параллельных определений по формуле:

$$r_K = X_{max} - X_{min} \quad (1)$$

где X_{max} - максимальный результат параллельных определений;

X_{min} - минимальный результат параллельных определений.

Результат контроля повторяемости признают удовлетворительным, если выполняется неравенство:

$$r_K \leq r \quad (2)$$

где r - предел повторяемости (норматив контроля сходимости),

указанный в прописи методики.

В этом случае может быть вычислен результат количественного химического анализов.

5 Контроль воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности)

5.1 Контроль воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности) осуществляют в соответствии с Графиком внутреннего контроля.

5.2 Алгоритм проведения контроля воспроизводимости следующий:

Для контроля воспроизводимости проводят эксперимент с целью получения результатов анализов одного и того же показателя в одной и той же пробе в максимально различных условиях (условия воспроизводимости):

в разное время;

разными средствами измерений;

разными исполнителями.

По результатам анализов рассчитывают фактическое расхождение воспроизводимости (R_K) по формуле:

$$R_K = X_{max} - X_{min} \quad (3)$$

где X_{max} и X_{min} - максимальный и минимальный результаты анализа, полученные в условиях воспроизводимости.

Результат контроля воспроизводимости считают удовлетворительным, если выполняется следующее неравенство:

$$R_K \leq R(M) \quad (4)$$

где $R(M)$ – предел воспроизводимости (норматив контроля воспроизводимости) для M исполнителей, вычисляемый по формуле:

$$R(M) = K(M) * R \quad (5)$$

где R - предел воспроизводимости (норматив контроля воспроизводимости) для 2-исполнителей;

$K(M)$ - поправочный коэффициент, зависящий от числа исполнителей.

$K(2)=1; K(3)=1,2; K(4)=1,3; K(5)=1,4.$

5.3 Алгоритм проведения внутрилабораторной прецизионности следующий:

Для контроля внутрилабораторной прецизионности проводят эксперимент с целью получения результатов анализов в условиях внутрилабораторной прецизионности:

в разное время;

разными исполнителями.

По результатам анализов рассчитывают фактическое

расхождение внутрилабораторной прецизионности (Rn_n) по формуле:

$$Rn_n = X_{max} - X_{min} \quad (6)$$

где X_{max} и X_{min} - максимальный и минимальный результаты анализа, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Результат контроля внутрилабораторной прецизионности считают удовлетворительным, если выполняется следующее неравенство:

$$Rn_n \leq R_l \quad (7)$$

где R_l - предел внутрилабораторной прецизионности, который устанавливают в лаборатории по РМГ 76-2004 или принимают по формуле:

$$R_l = 0,84 R \quad (8)$$

где R - предел внутрилабораторной прецизионности для 2-исполнителей.

6 Контроль точности

Контроль точности в лабораториях проводят:

- с применением стандартных образцов (СО);
- методом добавок;
- методом разбавлений;
- методом сочетания разбавления и добавки.

6.1 Контроль точности с использованием СО (АС)

Образцами для контроля являются стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС), близкие по составу анализируемым пробам. Погрешность аттестованного значения СО или АС не должна превышать третьей части характеристики погрешности результатов КХА.

Если предварительно установлено, что в анализируемой пробе отсутствует определяемый компонент, то образцами для контроля точности может служить реальная проба с добавками ГСО определяемого компонента в диапазоне определяемых концентраций.

При использовании СО или АС точность результатов анализа считается удовлетворительной, если выполняется следующее неравенство:

$$K_k \leq K, \quad (9)$$

где K_k - фактическое расхождение между результатом измерения (X') и аттестованным значением образца для контроля (C).

$$K_k = X' - C \quad (10)$$

При отсутствии норматива контроля точности в МВИ КХА норматив оперативного контроля точности рассчитывается по формуле:

$$K = \Delta, \quad (\text{при } P=0,95) \quad (11)$$

где Δ - характеристика погрешности.

6.2 Контроль точности методом добавок

Контроль точности методом добавок применяют для методик, в которых предусмотрено применение стандартных образцов.

Образцами для контроля являются пробы реально анализируемых объектов с добавкой ГСО или АС определяемого компонента.

Контроль точности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_K , равного разности между результатом контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой C и результатом анализа исходной пробы с нормативом контроля точности K .

Результат контроля точности методом добавок считают удовлетворительным, если выполняется следующее неравенство:

$$K_K = X' - (X_{исх} + C) \leq K \quad (12)$$

где X' – результат анализа контрольной пробы (пробы с добавкой);

$X_{исх}$ – результат анализа исходной пробы без добавки;

C – величина добавки (определяется по таблице № 2 РМГ 76 -2004).

Норматив контроля точности, в случае если он не установлен в методике или других нормативных документах, рассчитывается по формуле:

$$K = \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_{X_{исх}})^2} \quad (13)$$

где $\Delta_{X'}$ и $\Delta_{X_{исх}}$ – характеристики погрешности, соответствующие содержанию компонента в пробе с добавкой и в исходной пробе.

6.3 Контроль точности методом разбавлений

Для контроля точности методом разбавлений рассчитывают фактическое расхождение K_K между заданными и найденными значениями по формуле:

$$K_K = /RX' - X_{исх}/ \quad (14)$$

где X' – результат анализа разбавленной пробы;

R – коэффициент разбавления (определяется по таблице № 2 РМГ 76 -2004).

Значение $X_{исх}/R$ должно находиться в пределах диапазона методики.

Результат контроля точности считают удовлетворительным, если выполняется следующее неравенство:

$$K_K \leq K \quad (15)$$

где K – норматив контроля точности, установленный в НД.

Норматив контроля точности, в случае если он не установлен в методике или других нормативных документах, рассчитывается по формуле:

$$K = \sqrt{R^2 (\Delta_{X'})^2 + (\Delta_{X_{исх}})^2} \quad (16)$$

где $\Delta_{X'}$ и $\Delta_{X_{исх}}$ – характеристики погрешности, соответствующие содержанию компонента в пробе с разбавлением и в исходной пробе.

6.4 Контроль точности методом сочетания разбавления и добавки

Для контроля точности методом добавок совместно с методом

разбавлений сравнивают фактическое расхождение K_K между заданными и найденными значениями по формуле:

$$K_K = /X'' + (R-1)X' - X_{исх} - C/ \leq K \quad (17)$$

где X' – результат анализа разбавленной пробы;

X'' – результат анализа разбавленной пробы с добавкой;

C - величина добавки;

R – коэффициент разбавления.

Результат контроля точности считают удовлетворительным, если выполняется следующее неравенство:

$$K_K \leq K \quad (18)$$

где K – норматив контроля точности, установленный в НД.

Норматив контроля точности, в случае если он не установлен в методике или других нормативных документах, рассчитывается по формуле:

$$K_K = \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (R-1)^2(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_{X_{исх}})^2} \quad (19)$$

где $\Delta_{X'}$, $\Delta_{X''}$ и $\Delta_{X_{исх}}$ – характеристики погрешности, соответствующие содержанию компонента в разбавленной пробе с добавкой, в разбавленной пробе и в исходной пробе.

6.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят для МВИ, если в них предусмотрено установление градуировочных характеристик.

Для контроля стабильности градуировочной характеристики готовят параллельно три градуировочные пробы. Анализируют их согласно методике и находят содержание (X).

Фактическое расхождение между заданным и найденным значениями рассчитывается по формуле:

$$K_K = /X - Z/ \quad (20)$$

Результат контроля считают удовлетворительным, если выполняется следующее неравенство:

$$/K_K/ \leq K, \quad (21)$$

где K – норматив контроля градуировочной характеристики.

Если K методикой и другими НД не установлен, то его вычисляют по формуле:

$$K = \Delta \quad (22)$$

7 Контроль стабильности результатов измерений

7.1 Цель контроля стабильности результатов измерений – оценка реального качества совокупности результатов КХА (испытаний), выполняемых в лаборатории.

7.2 Для контроля стабильности результатов КХА (испытаний) используют

результаты измерений, полученные в условиях повторяемости, промежуточной прецизионности (внутрилабораторной прецизионности) и погрешности. Контроль стабильности проводят с применением контрольных карт Шухарта.

7.3 Эксперимент строят следующим образом:

- Ответственный за контроль готовит шифрованные пробы, регистрирует их в своём рабочем журнале и выдает шифрованные пробы исполнителям анализа.
- Исполнители производят испытания шифрованных проб и сообщают ответственному результаты КХА (измерений) шифрованных проб.
- Ответственный за контроль в лаборатории заносит данные по испытаниям шифрованных проб в контрольные карты Шухарта и производит их статистическую обработку.

7.4 Шифрованные пробы для целей контроля стабильности внутрилабораторной прецизионности готовят представительным разделением реальной пробы.

7.5 Шифрованные пробы для целей контроля стабильности правильности результатов измерений готовят в форме модельных растворов с использованием дистиллированной воды и стандартных образцов. Модельные смеси готовят с содержанием многих компонентов, отдельно для анионов и отдельно для катионов. Содержание определяемых компонентов в модельных смесях должно соответствовать диапазонам применяемых МВИ и быть близким к их содержанию в реальных пробах.

7.6 Пояснения, примеры и принимаемые выводы по результатам контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов измерений приведены в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 п.6.2.2, ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 п.6.2.3 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 п.6.2.4. соответственно.

7.7 В начале работ по контролю правильности и внутрилабораторной прецизионности значение σ_R оценивают по формуле:

$$\sigma_R = \Delta/1,96 \quad (23)$$

или, в случае МВИ, в которых не указано σ_R по формуле:

$$\sigma_R = \Delta_H/1,96 \quad (24)$$

где Δ_H – норма погрешности

7.8 При удовлетворительной правильности результатов измерений значение σ_R не должно превышать значения $\Delta/1,96$, или значения $\Delta_H/1,96$.

7.9 В начале работ по контролю повторяемости значение σ_x оценивают по формуле:

$$\sigma_x = r/2,77 \quad (25)$$

7.10 При удовлетворительной повторяемости параллельных определений значение σ_r не должно превышать значения $r/2,77$.

7.11 **Контрольные карты** представляют собой графики, на которых по горизонтальной оси откладывают порядковый номер эксперимента (или дату), а по вертикальной - результаты измерения контролируемого показателя (расхождение между результатами измерений).

7.11.1 На контрольную карту наносят в виде горизонтальных прямых среднюю линию и пределы - **предел действия и предел предупреждения**. Выход результата за эти пределы свидетельствует о нестабильности процесса измерений.

7.11.2 Для каждой МВИ разрабатывают контрольную карту (карту Шухарта) и рассчитывают среднюю линию и контрольные пределы:

$$\text{средняя линия} = d_2 \sigma_{R_L} = 1,128 \sigma_{R_L}$$

$$\text{предел действия} = D_2 \sigma_{R_L} = 3,686 \sigma_{R_L};$$

$$\text{предел предупреждения} = D_2(2) \sigma_{R_L} = 2,834 \sigma_{R_L}.$$

7.11.3 Значения размахов - абсолютное расхождение между двумя результатами, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности с изменяющимися факторами “оператор” и “время”, заносят на контрольную карту и оценивают стабильность внутрилабораторной прецизионности.

Критерии оценки стабильности анализа приведены в разделе 7 ГОСТ Р 50779.42-99 и разделе 6.3.4 РМГ 76-2004.

7.11.4 Считают, что процесс не находится в стабильном состоянии, если на контрольной карте имеются следующие тревожные признаки:

для контроля повторяемости или внутрилабораторной прецизионности:

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

для контроля погрешности:

- одна точка вышла за предел действия;
- девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
- шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
- две из трех последовательных точек вышли за пределы предупреждения;
- четыре из пяти последовательных точек вышли за половинные границы зоны предупреждения;
- восемь последовательных точек находятся по обеим сторонам средней линии и все эти точки вышли за половинные границы зоны предупреждения.

7.11.5 При появлении на контрольных картах тревожных признаков руководитель лаборатории проверяет и анализирует ход выполнения соответствующего КХА и устраняет недостатки. При выявлении нестабильности процесса КХА лаборатория осуществляет надлежащие меры предупреждающего и корректирующего действия.

8 Меры корректирующего воздействия

При получении неудовлетворительных результатов контроля проводятся мероприятия по выполнению и устранению причин, приводящих к этому:

- приведение условий и порядка эксплуатации приборов и пробоборного оборудования в соответствие требованиям НД;
- ремонт СИ, в случае необходимости, а также их внеочередная поверка;
- повторная градуировка средств измерений;
- замена реактивов;
- проверка качества дистиллированной воды.

9 Составление графиков внутреннего контроля

Перечень видов контроля по каждой методике и их периодичность устанавливает заведующий лабораторией ИАЦ в форме графика внутреннего контроля на основании следующих правил:

- для каждой методики выполнения измерений проводят контроль точности или (и) контроль воспроизводимости результатов анализов. Периодичность контроля точности или воспроизводимости – не реже одного раза в квартал;
- в случаях методик, в которых регламентированы виды и периодичность контроля, при составлении графика внутрिलाбораторного контроля качества измерений, руководствуются этими требованиями;
- контроль правильности применения методик проводят для каждой методики не реже одного раза в год;
- контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в случае обоснованных сомнений в ее качестве, после смены реактивов и поверке приборов, применяемых в методике;
- внеплановый оперативный контроль проводят в случаях поступления рекламаций по качеству измерений; в случаях обоснованного сомнения в качестве измерений; по мере выявления и устранения причин, вызывающих неудовлетворительные результаты контроля.

Приложение А

Лист ознакомления

