

# КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СХОДИМОСТИ И ПРАВИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИЙ

В.Т. Фирсов, к.б.н., С.А. Деньгина, ВНИИА,  
В.А. Орлова, д.х.н., Д.А. Чупахин, МГУТУ имени К.Г. Разумовского

Показана возможность практического использования контрольных карт для оценки стабильности показателей сходимости и правильности полученных результатов анализа.

Ключевые слова: лаборатория, анализ, пищевая продукция, стандартный образец, сходимость, правильность, контрольная карта.

Объективная и наглядная оценка качества анализа обеспечивает использование контрольных карт, что позволяет принять оперативные меры для устранения недопустимых погрешностей. В 2002 г. Госстандартом России был утвержден и введен в действие стандарт ГОСТ Р ИСО 5725 – 2002, в котором предусмотрены способы экспериментальной оценки и практического применения показателей точности методов и результатов измерений, а также оценка технического уровня разрабатываемых и действующих нормативных документов (НД). В стандарте уделено внимание испытательным лабораториям (ИЛ), деятельность которых связана с выполнением аналитических работ и получением достоверных результатов в заявленной области аккредитации. В связи с этим, в лабораториях должна функционировать система внутрилабораторного контроля качества анализов с использованием НД, утвержденных в установленном порядке, стандартных образцов (СО), аттестованных и утвержденных в соответствии с требованиями ГОСТ 8.315.

Для более наглядной оценки реального качества результатов анализа лучше всего использовать контрольную карту Шухарта (контрольная карта), представляющую собой графический способ сопоставления полученной аналитической информации, основанной на последовательном исследовании объекта анализа и отражающей текущее состояние измерений за контролируемый период. Основой для составления контрольной карты служат результаты анализа образцов (проб), за определенный период времени, при этом по каждому образцу и каждому контролируемому показателю составляют отдельную контрольную карту. Полученные результаты анализа наносят в виде точек в течение контролируемого периода, соответствующим датам проведения анализов и получают наглядное представление о наличии или отсутствии недопустимых погрешностей.

Наиболее часто используют карту средних значений ( $\bar{X}$ -карту) и карту размахов между параллельными определениями (R- карту).

Контрольная карта имеет среднюю линию (CL), а также две статистически определяемые границы относительно данной линии, которые называются верхней (Zв.) и нижней (Zн.) контрольными границами.

Для составления контрольной карты проводят две взаимно-перпендикулярные оси. На горизонтальной оси указывают даты проведения анализов, от вертикальной оси проводят среднюю горизонтальную линию, найденную по формуле:  $CL = d_2\sigma$ , где:  $d_2$  – коэффициент, используемый для расчета средней линии (табл.1). В ряде случаев, в зависимости от типа контрольной карты и выполняемых исследователем задач, строят центральную (нулевую) линию с указанием аттестованного значения компонента. Затем, используя удобный масштаб на вертикальной оси, вверх и вниз от центральной (или средней) линии указывают значения верхней и нижней границ допускаемых значений, которые наносят на расстоянии  $t = \pm 1,96\sigma$  и  $\pm 2,58\sigma$ . Среднее квадратическое (стандартное) отклонение получают обычно путем проведения предварительных исследований или находят делением

ем величины среднего размаха между параллельными определениями на коэффициент  $d_2$  (табл. 1).

## 1. Коэффициенты для расчета параметров контрольной карты

Число параллельных определений	Коэффициенты				
	для центральной (средней) линии	для предела действий	для предела предупреждения		для контрольных границ
n	$d_2$	$D_2$	$d_3$	$D_2(2)$	$A^{**}$
2*	1,128	3,686(3,17)*	0,853	2,834	2,121
3	1,693	4,358	0,888	3,469	1,732
4	2,059	4,698	0,880	3,819	1,500
5	2,326	4,918	0,864	4,054	1,342

\*При числе наблюдений  $n = 2$  и вероятности  $P = 0,95$  коэффициенты составляют: для расчета предела предупреждения 2,834, предела действий – 3,686 для  $3\sigma$  и 3,17 для  $2,58\sigma$ , средней линии – 1,128 и контрольных границ – 2,121. \*\*Для расчета допустимых границ содержания селена можно использовать коэффициент A, равный 2,121 (табл. 1). В этом случае  $X_{\text{нп}} \pm A\sigma = 7,3 \pm 2,121 \times 1,47 = 7,3 \pm 3,12 = 10,42 - 4,18$ . Данные границы существенно не отличаются от вышеуказанных границ и полученные средние результаты содержания селена также входят в эти границы.

Результаты измерений, не выходящие за пределы  $\pm 1,96\sigma$  (предел предупреждения) от средней (центральной) линии, свидетельствуют о том, что процесс анализа в течение контролируемого периода остается стабильным. Если результаты исследований вышли за данные границы, но находятся в пределах  $\pm 2,58\sigma$  (предел действий), можно констатировать, что полученные данные измерений расположены на границе возможных пределов. При выходе аналитического процесса из управляемого контроля результаты анализа, попавшие за пределы  $\pm 2,58\sigma$  исключают, принимают срочные меры по устранению причин неудовлетворительных результатов, проводят повторный пересчет данных, которые снова наносят на контрольную карту.

Качество результатов анализируемой продукции в аналитических лабораториях обеспечивают проведением внутрилабораторного контроля сходимости и правильности полученных исследований. Сходимость – качество измерений, отражающее близость к нулю случайных погрешностей. Для контроля стабильности показателя сходимости (повторяемости) проведен анализ стандартного образца состава клубней картофеля на содержание селена (табл. 2). Случайным образом от образца было отобрано 20 проб, каждую из которых ежедневно анализировали в двух параллельных определениях в условиях сходимости (условия, при которых независимые результаты измерений получены одним и тем же методом, на идентичном объекте исследований, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в течение короткого промежутка времени).

На основании полученных данных была составлена контрольная R-карта (рис. 1), исходные данные (расхождение между параллельными определениями) взяты из таблицы 2, а при расчете параметров контрольных границ (пределов) использовали коэффициенты из таблицы 1. После проведенных расчетов контрольная R-карта имела следующие характеристики:

расхождение между параллельными определениями;

среднее квадратическое отклонение сходимости, полученное в предварительных исследованиях  $\sigma_r = 0,70$ ;

средняя линия  $CL = d_2 \times \sigma_r = 1,128 \times 0,70 = 0,79$ ;  
 предел предупреждения  $D_2 (2) \times \sigma_r = 2,834 \times 0,70 = 1,98$  (соответствует  $1,96\sigma$ );  
 предел действий  $D_4 \times \sigma_r = 3,17 \times 0,70 = 2,22$  (соответствует  $2,58\sigma$ ).



Рис. 1. Контрольная R- карта для оценки сходимости параллельных определений при анализе селена в СО состава клубней картофеля (приведены расхождения между параллельными определениями)

## 2. Результаты определения содержания селена атомно-абсорбционным (гидридным) методом (мкг/100 г сухого вещества) в стандартном образце состава клубней картофеля

День проведения анализа	Данные анализа, мкг/100 г сухого вещества		Расхождения между двумя параллельными определениями (W)	(W) <sup>2</sup>	Средние значения
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	/X <sub>1</sub> – X <sub>2</sub> /	/X <sub>1</sub> – X <sub>2</sub> / <sup>2</sup>	
1-й	4,2	3,0	1,2	1,44	3,6
2-й	4,4	3,2	1,2	1,44	3,8
3-й	3,4	3,2	0,2	0,04	3,3
4-й	4,0	2,8	1,2	1,44	3,4
5-й	3,5	3,0	0,5	0,25	3,2
6-й	3,2	4,8	1,6	2,56	4,0
7-й	3,9	5,1	1,2	1,44	4,5
8-й	2,7	2,4	0,3	0,09	2,6
9-й	4,6	3,2	1,4	1,96	3,9
10-й	6,1	5,1	1,0	1,00	5,6
11-й	5,8	5,1	0,7	0,49	5,4
12-й	2,8	3,6	0,8	0,64	3,2
13-й	2,5	2,9	0,4	0,16	2,7
14-й	4,2	3,9	0,3	0,09	4,0
15-й	3,8	3,1	0,7	0,49	3,4
16-й	3,6	5,1	1,5	2,25	4,4
17-й	6,0	4,9	1,1	1,21	5,4
18-й	5,2	4,1	1,1	1,21	4,6
19-й	3,6	2,9	0,7	0,49	3,2
20-й	5,0	4,2	0,8	0,64	4,6
Сумма			$\Sigma = 17,8$	$\Sigma W^2 = 19,33$	
Средний размах			$\bar{W} = 0,89$	$\bar{X} = 3,9$	
Коэффициент вариации, %, отн.			17,9		

Данные контрольной R- карты показывают, что расхождения между параллельными определениями в течении анализируемого времени были в допустимых границах и не достигли линий предела предупреждения ( $1,96\sigma$ ), равного 1,98 и предела действий ( $2,58\sigma$ ), равного 2,22. Полученные результаты свидетельствуют о том, что показатель сходимости находится в управляемом стабильном состоянии. Для оценки вариабельности (изменчивости) полученных результатов используют размах варьирования, представляющий собой разность между максимальным и минимальным значениями полученных параллельных определений, которая не должна превышать допуски, указанные в НД на метод анализа.

Средний результат варьирования можно использовать для расчета среднего квадратического отклонения по формуле:

$\sigma_r = \bar{W} / d_2$ , где  $\bar{W}$  – средний результат расхождения между параллельными определениями;  $d_2$  – коэффициент для расчета средней линии.

В качестве показателя варьирования полученных результатов чаще всего используют отношение среднего квадратического отклонения к среднему арифметическому значению, выраженное в относительных процентах. Это отношение получило название коэффициента вариации:

$$V = \sigma : \bar{X} \times 100 = 0,70 : 3,9 \times 100 = 17,9 \%$$

Кроме оценки сходимости параллельных определений, для получения достоверных результатов измерений важное значение имеют контроль стабильности показателя правильности и оценка значимости систематической погрешности анализа. В связи с этим был проведен лабораторный анализ случайно отобранных 20 проб СО состава зерна пшеницы на содержание селена. Исследования проводили ежедневно в течение 20 дней (табл. 2). Полученные данные после предварительной оценки (проверка сомнительных результатов исследований на принадлежность к данной выборке) были использованы для составления контрольной карты (рис. 2) и оценки значимости систематической погрешности анализа. Значение среднеквадратического (стандартного) отклонения было установлено в предварительных исследованиях и составило  $\sigma = 1,47$ .

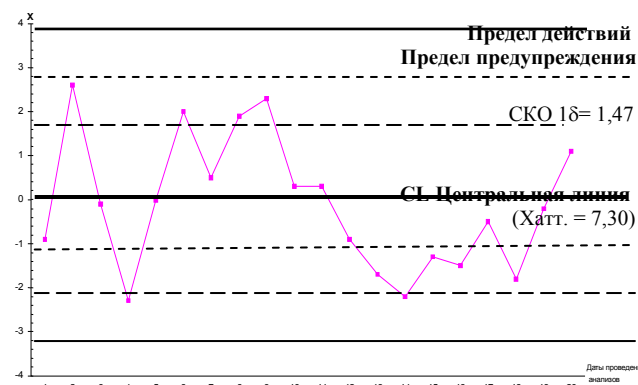


Рис. 2. Контрольная  $\bar{X}$ - карта для оценки стабильности показателя правильности определения селена в СО зерна пшеницы (приведена разница между полученными результатами анализа СО и его аттестованным значением, равным 7,30)

Контрольная  $\bar{X}$ -карта содержит центральную (нулевую с указанием аттестованного значения) линию, вверх и вниз от которой (в виде точек) нанесена разница между средними результатами измерений СО и аттестованным ( $X_{\text{атт.}} = 7,30$  мкг %) его содержанием.

Данная контрольная  $\bar{X}$ -карта показывает, что все полученные результаты измерений (нанесенные в виде точек), не выходят за границы предела предупреждения, равного  $1,96 \times 1,47 = 2,88$ , что соответствует  $1,96\sigma$ . Это указывает на хорошее качество полученных результатов и управляемый контроль процессом анализа. Границы предела действий:  $2,58 \times 1,47 = 3,79$ , что соответствует  $2,58\sigma$ .

В наших исследованиях границы возможных предельных значений содержания селена (при  $P = 0,95$ ) составляют:

$X_{\text{атт.}} \pm 1,96\sigma = 7,3 \pm (1,96 \times 1,47) = 2,88 \pm 7,3 = 10,18 - 4,42$  мкг /100 г. Полученные средние результаты содержания селена (от 5,0 до 9,9 мкг /100 г) входят в допустимые границы и по балльной системе, разработанной во ВНИИА, оцениваются 4,0 – 4,9 баллами, что указывает на хорошее качество аналитической работы.

Допустимые границы содержания элемента (при  $P = 0,99$ ):  $X_{\text{атт.}} \pm 2,58\sigma = 7,3 \pm (1,47 \times 2,58) = 3,79 \pm 7,3 = 11,09 - 3,51$  мкг /100 г. Результаты измерений, вошедшие в эти границы, указывают на удовлетворительное качество работы и оцениваются 3,0–3,9 баллами. Общий балл 2,0–2,9 ставится, если результаты выходят за интервал  $X_{\text{атт.}} \pm 2,58\sigma$ , что указывает на неудовлетворительное качество аналитической работы.

Правильность результатов исследований – качество изме-

рений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей, наличие которых искажает полученные результаты анализа. Систематические погрешности при повторных измерениях остаются постоянными или изменяются по определенному закону. Они возникают вследствие ошибок во время приготовления стандартных или титрованных растворов, изменения методик анализов, использования непро-

веренных средств измерений и других причин. В связи с этим, необходимо принимать своевременные меры по выявлению и устранению недопустимых систематических погрешностей, которые в большинстве случаев поддаются учету и исключению. В таблице 3 приведены исходные данные для оценки значимости систематической погрешности.

**3. Данные для оценки значимости систематической погрешности анализа СО состава зерна пшеницы на содержание селена (мкг/100 г сухого вещества)**

Аттестованное значение компонента	Средние результаты анализа $\bar{X}_i$	Разница с аттестованным значением $d_i =  \bar{X} - X_{\text{атт.}} $	Разница со средней разностью $ d_i - \bar{d} $	$Sd_i  d_i - \bar{d} ^2$	$(d_i)^2$
Хатт. = 7,30	6,4	- 0,90	- 0,78	0,6084	0,81
	9,9	2,60	2,72	7,3984	6,7600
	7,2	- 0,10	0,02	0,0004	0,01
	5,0	- 2,30	- 2,18	4,7524	5,29
	7,3	0	0,12	0,0144	0
	9,3	2,0	2,12	4,4944	4,00
	7,8	0,5	0,62	0,3844	0,25
	9,2	1,9	2,02	4,0804	3,61
	9,6	2,3	2,42	5,8564	5,29
	7,6	0,3	0,42	0,1764	0,09
	7,6	0,3	0,42	0,1764	0,09
	6,4	- 0,90	- 0,78	0,6084	0,81
	5,6	- 1,7	- 1,58	2,4964	2,89
	5,1	- 2,20	- 2,08	4,3264	4,84
	6,0	- 1,30	- 1,18	1,3924	1,69
	5,8	- 1,50	- 1,38	1,9044	2,25
	6,8	- 0,50	- 0,38	0,1444	0,25
	5,5	- 1,80	- 1,68	2,8224	3,24
	7,1	- 0,20	- 0,08	0,0064	0,04
	8,4	1,10	1,22	1,4884	1,21
	$\bar{\bar{X}} = 7,2$ (среднее из средних значений)	$\Sigma = - 2,4$ $\bar{d} = - 0,12$		$\Sigma = 43,1320$	$\Sigma = 43,42$

При оценке значимости систематической погрешности были рассчитаны показатели:

среднее арифметическое значение (среднее из средних показателей)  $\bar{\bar{X}} = 7,2$ ;

среднее абсолютное систематическое отклонение (с учетом знака)  $\bar{d} = -2,4 : 20 = - 0,12$ ; абсолютное среднеквадратическое отклонение  $Sd_i$  разностей  $d_i$  от средней разности находили по формуле:  $Sd_i = \sqrt{43,132 : 19} = 1,51$ .

Значимость систематической погрешности анализа  $\bar{d}$  оценивали по  $t$  – квантилю Стьюдента. Для этого рассчитали фактическое значение  $t_{\phi} = (- 0,12 \times \sqrt{20}) : 1,51 = 0,36$ . Сравнивали величину  $t_{\phi}$  с табличным значением квантиля распределения Стьюдента (для двухсторонней вероятности  $P = 0,95$  и числа степеней свободы  $\nu = 19$ , значение  $t_{0,95}^{n-1} = 2,09$ ). Поскольку фактическое значение не превышает теоретическое значение,  $t_{\phi} < t_{0,95}^{n-1} = 0,36 < 2,09$ , систематическая составляющая погрешности не значима и оценивается величиной  $\bar{d} = - 0,12$ .

Использование статистического материала в процессе исследований для составления контрольных карт дает возможность:

постоянно контролировать стабильность аналитического процесса путем использования допустимых границ предела предупреждения ( $X_{\text{атт.}} \pm 1,96\sigma$ ) и предела действий ( $X_{\text{атт.}} \pm 2,58\sigma$ ) и в случае необходимости принять срочные меры по устранению выявленных недопустимых погрешностей;

#### STABILITY CONTROL OF PRECISION AND TRUENESS PARAMETERS IN THE ANALYSIS OF FOOD PRODUCTS AND THE ASSESSMENT OF LABORATORY PERFORMANCE

*V.T. Firsov<sup>1</sup>, S.A. Den'gina<sup>1</sup>, V.A. Orlova<sup>2</sup>, D.A. Chupakhin<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Pryanishnikov All-Russian Scientific Research Institute of Agrochemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31 a, Moscow, 127550 Russia*

<sup>2</sup>*Razumovsky State University of Technologies and Management, ul. Zemlyanoi val 73, Moscow, 109004 Russia*

*The suitability of control charts for the stability assessment of precision and trueness parameters of analytical results was shown. Keywords: laboratory, analysis, food products, reference sample, precision, trueness, control chart.*