

# НАЧИНИ И ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ОСИГУРЯВАНЕ КАЧЕСТВОТО НА РЕЗУЛТАТИТЕ В ОБЛАСТТА НА ХИМИЧНИТЕ ИЗМЕРВАНИЯ

*инж. хим. Димка Иванова<sup>1)</sup>, д-р физ. Весела Константинова<sup>2)</sup>*

<sup>1)</sup> СМБ, София 1000, ул. „Г.С.Раковски№ 108, e-mail: dimka\_st\_ivanova@yahoo.com

<sup>2)</sup> СМБ, София 1000, ул. „Г.С.Раковски№ 108, e-mail: vrkonstantinova@hotmail.com

*Резюме:* Осигуряването на качеството на резултатите от измерване в областта на химичните анализи се основава на комплекс от действия, които лабораториите трябва да прилагат. Докладът разглежда възможностите и начините да се осигури качеството на резултатите от измерване, получавани при химичните анализи. Тези възможности са съобразени както с изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025, така и с добрата метрологична практика, препоръчвана от компетентни организации като EURACHEM\* и Техническият комитет към EURAMET\*\* – Метрология в химията. Взети са под внимание и въведените понятия и термини в СД ISO/IEC Ръководство 99 „МЕЖДУНАРОДЕН РЕЧНИК ПО МЕТРОЛОГИЯ. Основни и общи понятия и свързани термини“ (VIM 3).

*Ключови думи:* резултати от измерване, метрология в химията, контрол на качеството, междулабораторни сравнения, изпитвания за пригодност

## 1. Увод

С бързото развитие на системите за измерване и методите за анализ в областта на химичните измервания, думата „качество“ (“quality”) прикрепена към на данните от измерванията, в наши дни е гаранция за надеждност, добра репутация и е въпрос на търговски подход при представянето им. Качеството на измерванията е тема от изключителна важност, тъй като резултатите от химичните измервания оказват влияние на качеството на живот, трансграничната търговия и са база за вземане на решения. Следователно на думата „качество“ трябва да се даде съдържание, съобразено с добрите метрологични и лабораторни практики, възприети в Европа и света.

За лабораториите за изпитване и калибриране, изискванията на основния стандарт БДС EN ISO/IEC 17025 са ръководство за осигуряване на качеството. Тези изисквания се прилагат в различна степен, в зависимост от спецификата на измерване, целите, възможностите и ресурсите на лабораториите, които произвеждат резултати от измерване.

## 2. Подходи и начини за осигуряване на качеството на резултатите от измерване

Осигуряването на качеството е комплексно и

включва различни компоненти, които гарантират, че измерванията се извършват по начин, който удовлетворява определени изисквания. За тази цел измерванията в областта на химията трябва [1]:

- да се извършват по методи и с оборудване, които да осигуряват тяхната пригодност за целта;
- персоналът, извършващ измерванията да е квалифициран и компетентен за изпълнение на дейностите;
- да се осигуряват регулярни независими оценки на техническата компетентност на лабораторията;
- измерванията, направени в една лаборатория да са в съгласие с тези извършени в друга;
- лабораториите да имат добре дефиниран контрол на качеството и процедури за осигуряване на качеството.

Най-често прилаганите средства и методи за осигуряване контрол на качеството на резултатите от измерване в аналитичната химия, съответстващи на изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025 са:

- редовно използване на матрични сертифицирани сравнителни/референтни материали (CCM) и вътрешен контрол чрез използване на сравнителни материали;
- разработване на процедури за контрол на качеството, за да се идентифицират про-

\*Сътрудничество на организации в Европа, имащи за цел създаването на система за международна проследимост в областта на химичните измервания и представяне на добрите качествени практики

\*\*Европейска Асоциация на Националните метрологични институти

блеми, възникващи в процеса на измерване чрез анализ на материали за контрол на качеството и използване на контролни карти за оценка дали изпълнението е в допустимите граници;

- повторни анализи на проби/калибриране на средства за измерване с еталони и ССМ и сравнение на данните с първоначално получените;
- извършване на измервания по различни методи за анализ, ако са налични такива;
- участие в подходящи междулабораторни сравнения или схеми за изпитвания за пригодност (PT).

С изключение на последния метод, останалите възможности се прилагат вътре в самата лаборатория, в зависимост от целите и ресурсите и се определят като вътрешен контрол на качеството.

### 2.1. Вътрешен контрол на качеството

Вътрешният контрол на качеството в лаборатория за химични анализи включва непрекъснатата и критична оценка на прилаганите аналитични методи в рутинната дейност на лабораторията. Контролът трябва да обхваща процеса, започващ с вземане на пробата, подготовка, изпитване, документирание и завършва с протокол, съдържащ резултати [1], [2].

Най-важният и най-често прилаган инструмент за контрол на качеството в аналитичните лаборатории е използването на карти за контрол на качеството/контролни карти.

Материалите за контрол на качеството се анализират успоредно с материалите за изпитване и се обработват както пробите за изпитване. Получените данни се разполагат на графика/диаграма (контролна карта). По този начин нагледно се показва и доказва, че процедурата на измерване се осъществява в допустими граници. Ако има отклонения на графиката, т.е. контролните стойности са извън допустимите граници, трябва да се предприемат подходящи коригиращи действия и мерки, които да отстранят причината за несъответствието. Данните, поставени в графика за достатъчно дълъг период показват тенденциите и са база за очертаване на стратегии и за вземане на решения.

Преди да се пристъпи към контрола на качеството от съществено значение е да се определят за какви цели ще се използват аналитичните резултати, произведени в лабораторията. След като лабораторията идентифицира целите, програмата за контрол на качеството следва да определи

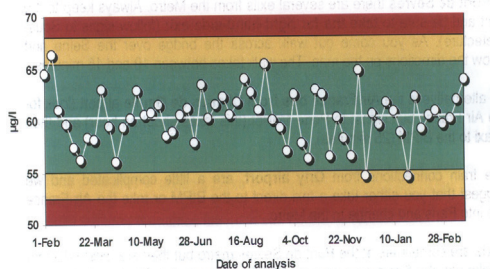
следното:

- вида на пробата за контрол на качеството;
- вида на контролната карта;
- контролните граници - предпазни и действителни;
- честота на извършване на контрола.

Ако програмата за контрол на качеството обхваща цялата аналитична процедура – от вземане на проба до издаване на протокол от изпитване, резултатите от контрола на качеството демонстрират вътрешно-лабораторната възпроизводимост.

Най-широко разпространени контролни карти са  $X$  – карти и  $R$  (Range) – карти,  $R$  или  $r$ , % .

$X$ -картата има централна линия, долна и горна предпазна граница и долна и горна действителна граница. На фигура 1 е показана типична  $X$ -карта [3] (Източник Nordtest report TR 569).



Фигура 1

Това е една от най-старите и опростени контролни карти, които се базират на разпределението на контролните стойности спрямо „истинска стойност”, т.е референтната или средната стойност. Съществуват разновидности на  $X$ -картата като контролна карта на празната проба и на аналитичния добив. С този вид карта могат да се наблюдават както систематични, така и случайни ефекти, на база единични резултати или средни стойности от многократни анализи. Ако се използва матричен сравнителен материал като контролна проба, може да се наблюдава изместването като се сравнява средната контролна стойност с референтната стойност. [2]

$R$  - картата ( $R$  и  $r$  %) също има централна линия, долна и горна предпазна граница и долна и горна действителна граница. За разлика от  $X$ -картата,  $R$  - картата се използва за оценка на повторемостта на измерване. Обхватът се дефинира като разлика между най-големия и най-малкия единичен резултат на 2 или повече проби. Приложението на този вид карта в анали-

тичната химия е в нейния най-опростен вариант за дублирани анализи във всяка серия.

За контрол на качеството могат да се ползват следните материали:

- матрични СМ или ССМ;
- рутинни проби за изпитване, подготвени от лабораторията или остатък от партиди за изпитване или от изпитвания за пригодност в достатъчно количество;
- специално произведени материали за контрол на качеството от производители на сравнителни материали.

Материалите за контрол на качеството трябва да са достатъчно хомогенни и стабилни, както и в достатъчно количество, което да позволи извършване на измервания за продължителен период, обикновено около година. Използването на матрични ССМ е много подходящо за целите на контрола на качеството, но в голяма част от случаите се оказват икономически неизгодно.

Много съществено при използването на контролни карти е да се определят допустимите граници, в които методът за анализ е пригоден за целта, както и централната линия Nordtest report препоръчва контролните граници и централната линия да се оценяват всяка година [3]. Контролните граници, които могат да се ползват от лабораторията, са статистически и целеви контролни граници. Статистическите контролни граници са определени на база ефективността на аналитичното определяне на характеристиките на контролната проба. Стандартното отклонение е определено от получените контролни стойности за един по –дълъг период от време, например 1 година. Целевите контролни граници се определят на база изискванията за аналитично качество, например изискване на клиент, на нормативни актове или спецификации и др. Стандартното отклонение на контролната графика,  $s$ , е оценено от изискването за  $sRW$  (вътрешно-лабораторната възпроизводимост).

Статистическите контролни граници съответно са: предпазни:  $\pm 2 s$  и действителни :  $\pm 3 s$ .

Целевите контролни граници съответно са: предпазни:  $\pm 2 s$  *целево* и действителни:  $\pm 3 s$  *целево*.

Статистическата централна линия се определя от контролните стойности, получени за по-дълъг период, например 1 година, т.е. това е средната стойност на контролните стойности. Целевата централна линия е стойността на референтния или охарактеризирания материал, т.е. това е номиналната стойност на материала.

В заключение може да се обобщи, че резултатите от програмата за вътрешен контрол на качеството имат значение и могат да се използват в няколко аспекта:

- като инструмент за качеството на ежедневната работа на лабораторията;
- като възможност клиентът да получи представа за качеството на работа в лабораторията и
- за оценяване на неопределеността на измерването.

## 2.2. Външен контрол на качеството

Участието в междулабораторни сравнения и изпитвания за пригодност (proficiency testing, PT) е външна оценка за възможностите на лабораторията да извършва измервания -изпитвания или калибрирания и да демонстрира добра техническа компетентност. Междулабораторните сравнения имат различни цели, например:

- установяване на степента на еквивалентност между резултатите на участващите лаборатории;
- стандартизиране, валидиране на методи за изпитване или калибриране;
- междулабораторно охарактеризиране на сравнителни материали за приписване на сертифицирана стойност на характеристика;
- демонстриране на възможност да се изпълняват регулаторни изисквания на национално и международно ниво;
- идентифициране на потенциални проблеми в измерванията и подобряване на уменията на персонала.

Всяка лаборатория, която трябва или желае да демонстрира качество на резултатите от измерване чрез независимо съпоставяне с други лаборатории, трябва да участва в различни схеми за изпитвания на пригодност, тъй като качеството на резултатите е директно свързано с установяването на характеристиките за качеството на продукта и неговата репутация на пазара. Независимо от областта на действие на лабораторията – сектор храни, контрол на околната среда, фармацевтични услуги и др., участието в PT се възприема като основна част от мониторинга за осигуряване на качеството.

Участието в подходящи PT е основно изискване за лабораториите в процеса на акредитация. В съответствие с ISO/IEC 17025, т. 5.9. „Лабораторията трябва да има процедури за управление на качеството, за наблюдение на валидността на извършваните изпитвания и калибрирания. Това

наблюдение трябва да бъде планирано и прегледвано и може да включва...б) участие в програми за междулабораторни сравнения и изпитвания за пригодност.”

Друго важно изискване е междулабораторните сравнения и РТ схемите да се организират от компетентни организации. Международно възприетото правило за компетентност на организатора на сравнения и РТ е акредитация по международния стандарт ISO/IEC 17043 от компетентен орган по акредитация.

Приписаните стойности на характеристиките на обектите за сравнение могат да се получат като [6]:

- номинална стойност;
- консенсусна стойност, получена от резултатите на участниците (след отстраняване на груби грешки, отклоняващи се резултати по предварително определени критерии и др.);
- референтна стойност, независима от резултатите на участниците с демонстрирано метрологично качество.

Пример за междулабораторно сравнение цитирана литература [4], организирано от акредитирана организация и осигурена външна референтна стойност е Междулабораторно сравнение за демонстриране на възможностите на заинтересовани лаборатории, извършващи измервания в областта на рН, организирано през 2009 г. Пробите за сравнение са приготвени в Националния център по метрология към Българския институт по метрология и са охарактеризирани на Националния еталон за рН. Организатор на сравнението е VSL (Национален метрологичен институт на Холандия), акредитиран от RvA (Холандски орган по акредитация).

В сравнението участват 12 лаборатории, извършващи измерване на рН, основно от сектор храни. Обект на сравнение са 3 водни буферни разтвора, покриващи кисела, неутрална и алкална област на измерване.

Референтните стойности са получени чрез калибриране на Националния еталон за рН, използвайки електрохимична клетка без пренос на йони, тип Hamed. Възможностите за измерване и калибриране на БИМ в областта на рН са международно признати и вписани в базата данни на Международното бюро по мерки и теглилки, т.е осигурени са референтни стойности с доказано метрологично качество.

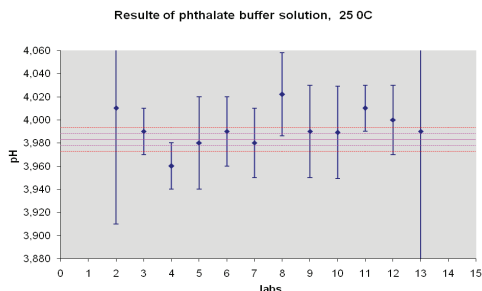
Получените резултати за референтните стойности са:

$$3,983 \pm 0,005 \quad \text{при } 25 \text{ }^\circ\text{C}, (95 \%, k=2)$$

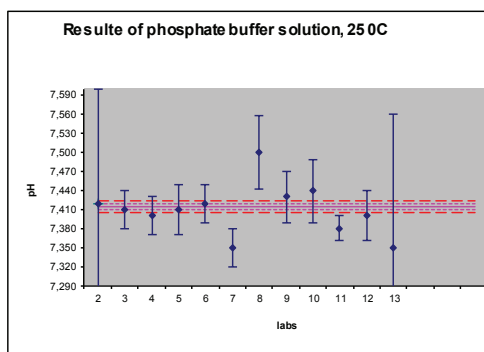
$$7,414 \pm 0,004 \quad \text{при } 25 \text{ }^\circ\text{C}, (95 \%, k=2)$$

$$9,953 \pm 0,01 \quad \text{при } 25 \text{ }^\circ\text{C}, (95 \%, k=2)$$

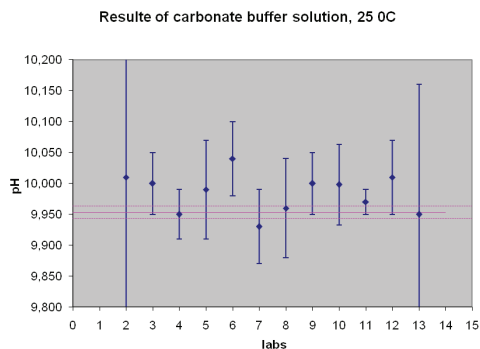
На фигури 2, 3 и 4 са показани резултатите от сравнението на участващите лаборатории за трите буферни разтвора при 25 °С.



Фигура 2



Фигура 3



Фигура 4

Критериите за оценяване на резултатите са в съответствие с ISO/IEC 17043 [6]:

$$\delta = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{X_{ref}} \cdot 100, \% \quad (1)$$

$$|E_n| = \frac{x_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (2)$$

Оценката на изпълнението е:

$$|E_n| \leq 1 \text{ - удовлетовително}$$

$$1 \leq |E_n| \leq 2 \text{ - под въпрос}$$

$$|E_n| \geq 2 \text{ - неудововително}$$

Графичното изобразяване на резултатите е най-лесния и опростен начин лабораториите да оценят своето изпълнение – ако има припокриване на стойностите и неопределеностите, отчетени от лабораториите и съответно референтната стойност и неопределеност, тогава резултатите са приемливи.

От 12-те участващи лаборатории 10 използват рН метри с разделителна способност 0,01 и 2 с разделителна способност 0,001.

Някои от тях подават непълна информация, например свързана с датата на калибриране на рН метрите и използвани буфери/ сертифицирани сравнителни материали за настройване и калибриране на рН-метрите.

Някои от лабораториите представят непълен бюджет на неопределеност, т.е не са взели под внимание основни приноси на неопределостта.

Някои от участниците имат проблеми с измерването на рН, които могат да са свързани с некоректно настройване на рН метъра, неподходящо съхранение на електродите, отклонение от температурата на измерване и др.

Заклучението е, че голяма част от лабораториите постигат приемлива степен на еквивалентност, други трябва да преценят собственото си представяне и да направят повторна оценка на неопределеността на измерване, тъй като има подценени източници на неопределеност на влияещите входни величини.

Пример за използване на консенсусна стойност, като претеглена средна стойност, получена от стойностите на участващите лаборатории е междулабораторно сравнение за калибриране на спектрофотометри със ССМ, организирано през 2009 г. – участват 4 лаборатории, които към момента на провеждане на сравнението са акредитирани за калибриране по БДС EN ISO/ IEC 17025 цитирана литература [5].

Претеглената средна стойност и неопределеността на средната стойност са изчислени съгласно подхода, описан в ISO Guide 35:

$$x_R = \frac{\sum_{i=1}^N w_i x_i}{\sum_{i=1}^N w_i}, \text{ където} \quad (3)$$

$x_i$  индивидуални стойности на лабораториите

$$w_i = \frac{C}{u_i^2} \quad (4)$$

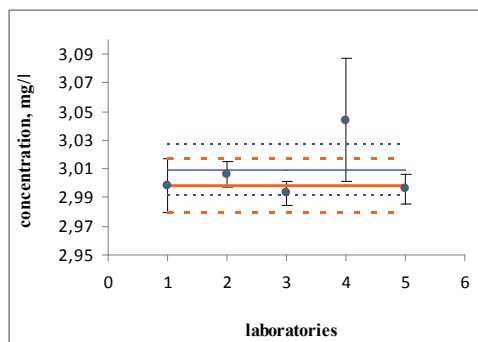
$$C = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{u_i^2}} \quad (5)$$

Стойностите на  $u_i$  са индивидуалните неопределености, а  $C$  е вариацията.

$$u(x_R)^2 = C \quad (6)$$

$$u_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (w_i (x_i - x_R)^2)}{(N-1) \sum_{i=1}^N w_i} \quad (7)$$

На фигура 5 са представени резултатите на 4-те лаборатории от калибриране на спектрофотометър със ССМ (1000 mg/l Fe, сертификат за калибриране 292/DKD-K-14302/08-07) за концентрация 3 mg/l.[5]



Фигура 5 – оранжева линия – претеглена средна стойност, синя линия – аритметична средна стойност.

В случая има рязко отличаваща се стойност и неопределеност и тя е изключена при определяне на претеглената стойност, т.е консенсусната стойност е на база на резултатите, получени от трите лаборатории.

Критериите за оценяване са както при сравнението за рН, цитирано по-горе.

### 3. Заключение

Лабораториите за изпитване и калибриране в областта на химичните измервания трябва да провеждат постоянен контрол на качеството на резултатите.

Вътрешният контрол гарантира, че процедурите за измерване се изпълняват правилно и в допустимите контролни граници, а външният контрол е най-добрата независима оценка за техническата компетентност на лабораториите.

Органите по акредитация препоръчват и изискват лабораториите да участват в подходящи междулабораторни сравнения и изпитвания за пригодност, тъй като резултатите от сравненията са независима оценка на техническата компетентност и възможности. За лабораториите това е възможност напълно конфиденциално да сравнят своите резултати с тези на други лаборатории, да открият несъответствия и да подобрят своята дейност.

### Литература

[1] EURACHEM/CITAC Guide to Quality in Analytical Chemistry,

[2] Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical laboratories,

[3] Nordtest report TR569, Internal Quality Control

[4] **Ivanova D, Verbeek, J.** ILC pH certified reference liquids (nominal values 4, 7 and 10) Bulgaria 2008/2009

[5] **Ivanova D, Verbeek, J.** Comparison of BIM-NCM (BG) and four Bulgarian Testing Laboratories in Calibration of Spectrophotometers:

[6] БИС, БДС EN ISO/IEC 17043 „Оценяване

на съответствието. Общи изисквания към изпитванията за пригодност“

### Данни за авторите

**Димка Иванова**, инж. химик, работа в областта на законовата и научната метрология в държавната институция от 1989 г. до м. февруари 2014 г.; настояща работа в „Овергаз мрежи“ АД. Област/и на научни интереси – охарактеризиране и сертифициране на сравнителни материали, еталонно измерване на рН, обучения по метрология – метрологична проследимост, неопределеност на измерване, валидиране на методи, контрол на качеството на резултатите от измерване, акредитация на лаборатории – изисквания, свързани с техническата компетентност.

**Весела Константинова**. Образование – магистър по физика, специалност - Физика на твърдото тяло (1972), СУ „Св. Кл. Охридски“- София. Кандидат на техническите науки /доктор, 1984; Професионален опит в областта на метрологията, акредитацията, придобит от работа в НМЦ, ИА БСА, „Кремиковци“ АД, Съюз на метролозите в България. Област/и на научни интереси - теория на измерването, спектрометрия, сравнителни материали и техните свойства, управление на средствата за измерване, система за управление на измерванията, акредитация на лаборатории-методически въпроси, свързани с техническата компетентност и осигуряване на качеството на резултатите от измерванията, тяхната метрологична проследимост и валидност, обучения по основи на метрологията и метрологични аспекти на лабораторната практика.

# THE METHODS AND POSSIBILITIES TO ENSURE THE QUALITY OF RESULTS IN THE FIELD OF CHEMICAL MEASUREMENTS

*Dimka Ivanova, Dipl. Eng. e-mail: dimka\_st\_ivanova@yahoo.com*  
*Vessela Konstantinova, PhD, e-mail: vrkonstantinova@hotmail.com,*  
UMB, Sofia 100, 108 G.S. Rakovski, str.

*Abstract:* The ensuring of the quality of measurement results in the field of chemical analysis is based on a set of actions that the laboratories should apply. The report considers the possibilities and ways to ensure the quality of the results of measurements obtained in chemical analysis. These methods are in connection to the requirements of BDS EN ISO/IEC 17025 and with good metrological practices recommended by competent organizations such as EURACHEM \* and Technical Committee EURAMET \*\* - Metrology in Chemistry.

*Key-Words:* measurement results, metrology in chemistry, quality control, Interlaboratory comparisons, Proficiency Testing

## References:

- [1] EURACHEM/CITAC Guide to Quality in Analytical Chemistry, Bulgaria 2008/2009
- [2] Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical laboratories, [5] **Ivanova D, Verbeek, J.** Comparison of BIM-NCM (BG) and four Bulgarian Testing Laboratories in Calibration of Spectrophotometers:
- [3] Nordtest report TR569, Internal Quality Control [6] BIS, BDS EN ISO/IEC 17043 «Otsenyavane na saotvetstviето. Obshti iziskvaniya kam izpitvaniyata za prigodnost»
- [4] **Ivanova D, Verbeek, J.** ILC pH certified reference liquids (nominal values 4, 7 and 10)

# ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

*инж. хим. Димка Иванова1), dimka\_st\_ivanova@yahoo.com*  
*д-р физ. Весела Константинова2), vrkonstantinova@hotmail.com*  
1), 2)СМБ, София 1000, ул. „Г.С.Раковски№ 108

*Резюме:* Обеспечение качества результатов измерений в области химических анализов основывается на комплексе действий, которые должны применять лаборатории. В докладе рассматриваются возможности и пути обеспечения качества результатов измерений, полученных при химических анализах. Эти возможности соответствуют требованиям БДС EN ISO/IEC 17025, а также и хорошей метрологической практикой, рекомендованной компетентными организациями, как EURACHEM и Технический комитет к EURAMET - Метрология в химии. Принимаются во внимание и введенные понятия и термины в СД ISO/IEC Guide 99 „Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и связанные с ними термины "(VIM 3).

*Ключевые слова:* результат измерений, метрология в химии, контроль качества, межлабораторные сличения, испытания.

---

\*Network of organizations in Europe having the objective of establishing a system for the international traceability of chemical measurements and the promotion of good quality practices

\*\*The European Association of National Metrology Institutes