



Научная статья

УДК 543.554.6

Перспектива использования контрольных карт Шухарта при оценке качества ионометрических измерений методом добавления пробы к стандарту



В. М. Шатунов¹ ✉, А. И. Фокина², Т. Я. Ашихмина³

¹Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области, Россия, 610000, г. Киров, ул. Свободы, д. 64А

²Вятский государственный университет, Россия, 610000, г. Киров, ул. Ленина, д. 198

³Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Россия, 167982, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28

Шатунов Владислав Михайлович, химик-эксперт санитарно-гигиенической лаборатории по исследованию воды и почвы, vladislav.shat@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2420-9664>

Фокина Анна Ивановна, кандидат биологических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии Института химии и экологии, annushka-fokina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8265-8882>

Ашихмина Тамара Яковлевна, доктор технических наук, сотрудник лаборатории биомониторинга, usr08619@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4919-0047>

Аннотация. Современные методики количественных физико-химических измерений в обязательном порядке должны включать в себя процедуры контроля качества результатов исследований. В последнее время особую популярность в практике аналитических измерений приобретает процедура контроля качества измерений с помощью контрольных карт. На сегодня методики потенциометрических исследований, действующие на территории Российской Федерации, в большинстве случаев не включают в себя контроль качества с использованием данной процедуры контроля. Однако, несмотря на сложность реализации и интерпретации ее результатов, именно использование контрольных карт позволяет контролировать качество ионометрических измерений. Это особенно важно для потенциометрических определений, основанных на методе добавки, поскольку нестабильность углового коэффициента электродной функции и его отклонение вносит существенный вклад в неопределённость результатов измерений. В данной статье представлены основные результаты оценки использования метода контрольных карт Шухарта для контроля повторяемости и точности результатов измерений. Результаты измерений получены с помощью усовершенствованной методики количественного потенциометрического определения высоких концентраций (более 1 г/дм³) ионов аммония методом добавления пробы к стандарту. Кроме того, представлено экспериментальное обоснование того факта, что величина углового коэффициента электродной функции существенно влияет на точность измерений по методу добавок. Выявлено, что при значении углового коэффициента электродной функции более 62 мВ/рНН₄⁺ при (25±5)°С наблюдаются отклонения результатов измерений от норматива контроля более чем на 50%. Установлено, что при (25±5)°С наиболее точные результаты количественного определения достигаются при значении углового коэффициента электродной функции от 54 мВ/рНН₄⁺ до 62 мВ/рНН₄⁺ включительно.

Ключевые слова: потенциометрия, метод добавок, контроль качества, карты Шухарта, точность измерений

Для цитирования: Шатунов В. М., Фокина А. И., Ашихмина Т. Я. Перспектива использования контрольных карт Шухарта при оценке качества ионометрических измерений методом добавления пробы к стандарту // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 399–404. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-399-404>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

The prospect of using Shewhart control charts in assessing the quality of ionometric measurements by the method of adding a sample to a standard

V. M. Shatunov¹ ✉, A. I. Fokina², T. Ya. Ashikhmina³

¹Federal Center for Hygiene and Epidemiology in the Kirov Region, 64A Liberty St., Kirov 610000, Russia

²Vyatka State University, 198 Lenin St., Kirov 610000, Russia

³Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 28 Communist St., Syktывkar 167982, Russia

Vladislav M. Shatunov, vladislav.shat@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2420-9664>

Anna I. Fokina, annushka-fokina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8265-8882>

Tamara Ya. Ashikhmina, usr08619@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4919-0047>



Abstract. Modern methods of quantitative physical and chemical measurements should necessarily include procedures for quality control of research results. Recently, the procedure for quality control of measurements using control charts is gaining particular popularity in the practice of analytical measurements. To date, the methods of potentiometric studies operating in the territory of the Russian Federation, in most cases, do not include quality control using this control procedure. However, despite the complexity of the implementation and interpretation of its results, it is the use of control charts that allows you to control the quality of ionometric measurements. This is especially important for potentiometric determinations based on the addition method, since the instability of the slope of the electrode function and its deviation significantly contribute to the uncertainty of the measurement results. This article presents the main results of evaluating the use of the Shewhart control chart method for monitoring the repeatability and accuracy of measurement results. The measurement results have been obtained using an improved method of quantitative potentiometric determination of high concentrations (more than 1 gm/cdm) of ammonium ions by the method of adding a sample to the standard. In addition, an experimental substantiation of the fact that the value of the slope of the electrode function significantly affects the accuracy of measurements by the addition method has been presented. It has been revealed that when the angular coefficient of the electrode function is more than 62 mV/pNH₄⁺ at (25±5)°C, deviations of the measurement results from the control standard by more than 50% are observed. It has been found that at (25±5)°C the most accurate results of quantitative determination are achieved when the angular coefficient of the electrode function is from 54 mV/pNH₄⁺ to 62 mV/pNH₄⁺ inclusive.

Keywords: potentiometry, additive method, quality control, Shewhart cards, accuracy of measurements

For citation: Shatunov V. M., Fokina A. I., Ashikhmina T. Ya. The prospect of using Shewhart control charts in assessing the quality of ionometric measurements by the method of adding a sample to a standard. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 399–404. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-399-404>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Контроль качества результатов химического анализа является одним из важных аспектов работы над совершенствованием и разработкой методик. Кроме того, выполнение процедур контроля качества измерений – важное требование к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий [1, 2].

При выборе процедур контроля качества измерений разработчики методик учитывают не только экономичность и простоту выполнения контрольных процедур, но также специфику метода измерения и возможные источники неопределенности.

На сегодня основной подход к контролю качества результатов количественного химического анализа в аккредитованных лабораториях включает в себя периодический контроль точности и внутрилабораторной прецизионности, а также оперативный контроль повторяемости и контроль стабильности градуировочной характеристики. Однако, при реализации в лаборатории ионометрических измерений, выполнение вышеперечисленных процедур контроля не позволяет сделать вывод о стабильности измерений за определенный период времени [3].

Значение углового коэффициента электродной функции (далее КЭФ) ионоселективного электрода является одним из значимых источников неопределенности измерений ионометрическим методом (особенно по методу добавок). При постоянном выполнении ионометрических измерений со временем происходит медленное отклонение КЭФ от первоначально установленного изготовителем значения, что сказывается на результатах измерений и ставит под сомнение их достоверность. Основными причинами от-

клонения КЭФ являются появление дефектов на мембране электрода (царапины, микротрещины) и вымывание ионофора из мембраны электрода [4–6].

При постоянном использовании электрода возникает необходимость установить тот момент, когда отклонение углового коэффициента от установленного изготовителем значения начнет оказывать значительное влияние на точность измерений. Это необходимо для того, чтобы оперативно произвести замену электрода и не допустить получения и выдачи недостоверных результатов; достигается внедрением в практику внутрилабораторного контроля ионометрических измерений использования контрольных карт Шухарта [7].

Материалы и методы

На базе Вятского государственного университета совместно с Федеральным бюджетным учреждением здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в Кировской области» (г. Киров) была усовершенствована методика потенциометрического количественного определения высоких концентраций аммонийного азота в техногенно-загрязнённых солями аммония поверхностных водоёмах методом добавки анализируемой пробы к стандарту, а также проведена процедура установления метрологических характеристик. Выполнение измерений по усовершенствованной методике потенциометрическим методом с ионоселективным плёночным электродом (ЭЛИС-121NH₄) в диапазоне концентраций от 2,0 до 9,0 г/дм³ включительно основано на изменении потенциалов электрода в зависимости от активности ионов аммония в стандартном растворе и



в стандартном растворе с добавкой исследуемой разбавленной пробы (способ: добавление пробы к стандарту) [8].

В качестве процедур контроля результатов измерений при их периодическом применении установлена процедура контроля точности с применением образцов для контроля. Однако при постоянном выполнении измерений, ввиду непостоянства КЭФ, было предложено внедрить процедуру контроля стабильности измерений с использованием контрольных карт. Цель исследования состояла в установлении целесообразности применения метода контрольных карт Шухарта для оценки стабильности измерений при реализации методики в лабораторных условиях, а также установлении границ КЭФ (для условий реализации методики), при которых точность измерений считается приемлемой.

Исследования проводились в течение трёх месяцев (июль 2019 г. – сентябрь 2019 г.) с использованием поверенных средств измерения и

аттестованного испытательного оборудования. В качестве исследуемого материала использовались четыре специально приготовленных лабораторных образца стабильных во времени эксперимента с концентрациями ионов аммония, охватывающими диапазон измерения методики. Концентрация ионов аммония в образцах измерялась в условиях повторяемости и воспроизводимости.

Подготовка электродом к измерению осуществлялась путем вымачивания рабочей мембраны электрода в растворе хлористого аммония с концентрацией 0,01 моль/дм³ не менее 24 часов согласно паспорту на электрод.

Результаты и их обсуждение

По результатам проведённых исследований были построены карты Шухарта (расчёт результатов в относительных величинах) для контроля повторяемости (рис. 1) и точности (рис. 2) исследований в приведённых величинах.

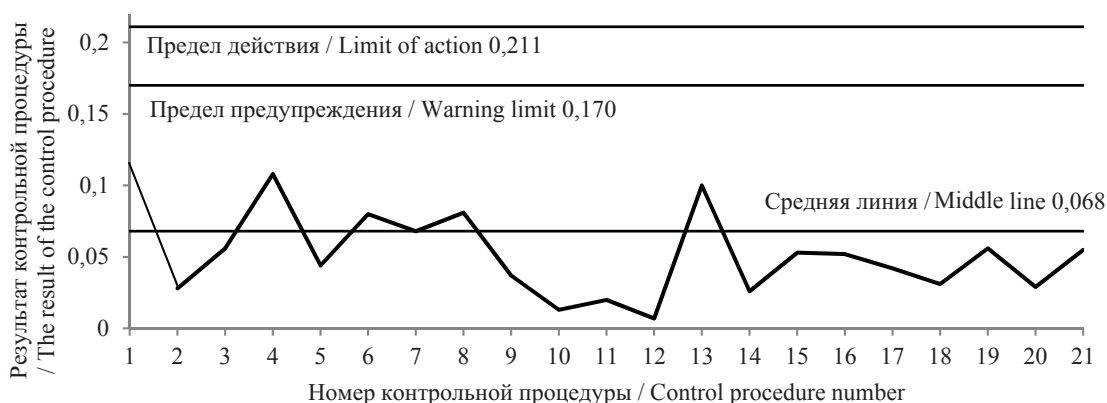


Рис. 1. Карта Шухарта для контроля повторяемости результатов потенциметрического определения аммония с использованием образцов для контроля

Fig. 1. Shewhart chart for repeatability control of potentiometric determination of ammonium using control samples

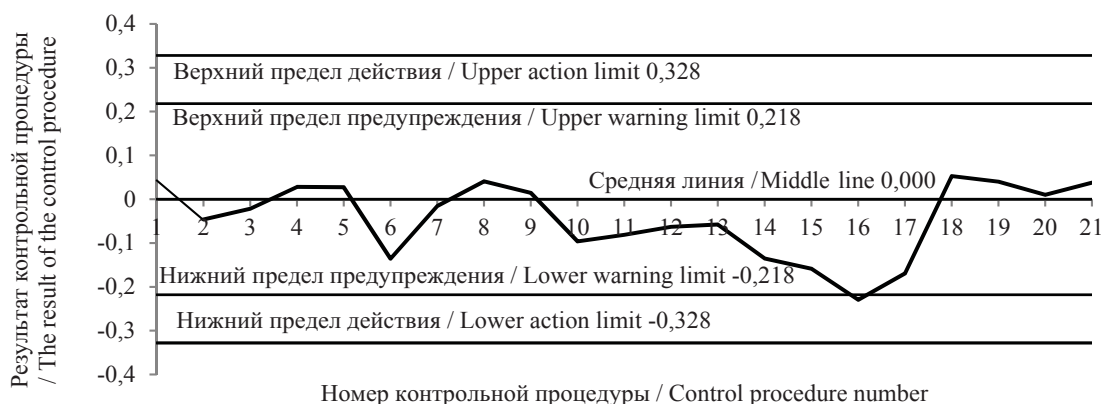


Рис. 2. Карта Шухарта для контроля точности результатов потенциметрического определения аммония с использованием образцов для контроля

Fig. 2. Shewhart card for control of the accuracy of the results potentiometric determination of ammonium using control samples



В случае оценки карт для контроля повторяемости установлены следующие сигналы нарушения стабильности измерения [9]:

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

В случае оценки карт для контроля точности установлены следующие сигналы нарушения стабильности измерений [9]:

- одна точка вышла за пределы действия;
- девять точек подряд находятся по одну сторону от средней линии;
- шесть возрастающих или убывающих точек подряд;
- две из трёх 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.

При анализе карты для контроля повторяемости (см. рис. 1) не было выявлено сигналов нарушения стабильности процесса анализа в течение времени исследования. Это говорит о том, что процесс исследования по разработанной методике в части повторяемости результатов признается стабильным. Смещение углового коэффициента электродной функции не оказывает значительного влияния на расхождение результатов параллельных определений за всё время эксперимента.

При анализе карты для контроля точности (см. рис. 2) также не было выявлено сигналов нарушения стабильности анализа. Однако начиная с процедуры № 13 на карте наблюдается тенденция к нарушению стабильности измерений. Результат контроля процедуры №16 вышел за нижний предел предупреждения, а процедура контроля точности не была признана удовлетворительной, так как результат контроля превысил норматив контроля. Согласно паспорту на ионоселективный электрод, срок его эксплуатации заканчивался. Поэтому начиная с процедуры № 17 измерения проводились с использованием нового электрода.

Важно подчеркнуть, что значения углового коэффициента электродной функции электрода в процедурах № 14–16, согласно табл. 1, превышали допустимое значение, указанное в сопроводительных документах на электрод (при 20°C $S_i = 54 \pm 6$ мВ/рNH₄⁺) [10, 11].

Таблица 1 / Table 1

Значения угловых коэффициентов электродной функции и результаты контроля точности процедур № 12–16
The values of the slope coefficients of the electrode function and the results of control of the accuracy of procedures No. 12–16

Номер контрольной процедуры / Control procedure number	КЭФ электрода (S_i), мВ/рNH ₄ ⁺ / EFC of the electrode (S_i), mV/pNH ₄ ⁺	Опорное значение $C(NH_4^+)$, г/дм ³ / Reference value $C(NH_4^+)$, gm/cdm	Полученное значение $C(NH_4^+)$, г/дм ³ / The resulting value $C(NH_4^+)$, gm/cdm	Результат контроля точности / Accuracy control result		Норматив контроля, г/дм ³ / Norm of control, gm/cdm
				г/дм ³ / gm/cdm	% от норматива / % of the norm	
12	60	8.00	7.50	0.50	28.6	1.75
13	60	6.00	5.66	0.34	26.0	1.31
14	63	4.00	3.46	0.54	62.0	0.87
15	62	5.00	4.10	0.60	55.0	1.09
16	62	8.00	6.17	1.83	105	1.75

Сравнительный анализ результатов контроля точности позволил сделать вывод о том, что при выполнении измерений в диапазоне температур (25±5)°C (условия методики) при значении КЭФ свыше 62 мВ/рNH₄⁺, независимо от концентрации аналита, наблюдается отклонение результата контроля точности от норматива контроля в среднем выше 50%.

Возможной причиной снижения точности при величине углового коэффициента свыше 62 мВ/рNH₄⁺ является вымывание ионофора (нейтрального переносчика). Вследствие этого не все ионы аммония могут быть связаны в катионные комплексы и в дальнейшем перенесены в мембрану, отсюда наблюдается занижение результатов.



Также возможной причиной занижения результатов и потери точности может являться накопление мембраной электрода ионов калия (электролит из электрода сравнения), натрия (использование стеклянной посуды) и ионов кальция при использовании буфера для поддержания ионной силы ионов кальция. Вследствие этого при выполнении измерения концентрации аммонийного азота, особенно в области низких концентраций, может происходить больше одного электродного процесса с участием не только ионов аммония, но также калия, натрия,

кальция. Для подтверждения данной гипотезы необходимо провести ряд исследований, результаты которых являются предметом отдельного обсуждения.

Начиная с процедуры контроля № 17 измерения производились с использованием нового электрода. При этом на рис. 2 можно отметить улучшение в точности измерений, так как результаты контрольной процедуры стали близки к значению средней линии. Результаты, подтверждающие улучшение точности измерений, представлены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Значения угловых коэффициентов электродной функции и результаты контроля точности процедур № 17–21
The values of the slope coefficients of the electrode function and the results of control of the accuracy of procedures No. 17–21

Номер контрольной процедуры / Control procedure number	КЭФ электрода (S_r), мВ/рNH ₄ ⁺ / EFC of the electrode (S_r), mV/pNH ₄ ⁺	Опорное значение C(NH ₄ ⁺), г/дм ³ / Reference value C(NH ₄ ⁺), gm/cdm	Полученное значение C(NH ₄ ⁺), г/дм ³ / The resulting value C(NH ₄ ⁺), gm/cdm	Результат контроля точности / Accuracy control result		Норматив контроля, г/дм ³ / Norm of control, gm/cdm
				г/дм ³ / gm/cdm	% от норматива / % of the norm	
17	61	6.00	4.99	1,01	77.1	1.31
18	58	4.00	4.21	0.21	24.1	0.87
19	57	5.00	5.06	0.06	5.50	1.09
20	58	8.00	8.08	0.08	4.57	1.75
21	58	6.00	6.06	0.06	4.58	1.31

Исходя из общего анализа данных и контрольных карт сделан вывод о том, что при температуре (25±5)°С, наиболее точные измерения концентрации ионов аммония по методу добавок наблюдаются при величине углового коэффициента электродной функции (58±4) мВ/рNH₄⁺.

Заключение

Таким образом, в ходе эксперимента установлено, что применение контрольных карт Шухарта в процедуре внутрилабораторного контроля качества количественных потенциометрических измерений методом добавок оправданно, так как помогает оценить вклад смещения углового коэффициента электродной функции во времени на точность измерений, а соответственно сделать вывод о качестве измерений и достоверности полученных результатов.

Кроме того, экспериментально подтверждено, что смещение значения углового коэффициента электродной функции оказывает значительное влияние на точность измерений. Установлено, что точность определения высоких концентраций ионов аммония по методу добавок признается удовлетворительной при значении

углового коэффициента электродной функции (58±4) мВ/рNH₄⁺ при температуре (25±5)°С.

При более высоких значениях углового коэффициента электродной функции наблюдается занижение результатов измерений и значительные отклонения (от 50% и более) разницы между найденным и опорным значением концентраций от нормативов контроля точности. Все это находит отражение в виде определённых сигналов в контрольной карте Шухарта для контроля точности результатов измерений и может быть регламентировано в методике потенциометрического количественного определения высоких концентраций (более 1 г/дм³) ионов аммония по методу добавки пробы к стандарту.

Список литературы

1. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики выполнения измерений. Основные положения: ГОСТ 8.010-2013: [Введен в действие приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22.11.2013 г. №2122-ст]. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.
2. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий: ГОСТ ISO/IEC 17025-



- 2019: [Введен в действие приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15.07.2019 г. №385-ст]. М.: Стандартиформ, 2020. 25 с.
3. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа: РМГ 76-2014: [Введен в действие приказом федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09.07.2014 г. №778-ст]. М.: Стандартиформ, 2016. 110 с.
 4. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
 5. Корята И., Штулик К. Ионселективные электроды. М.: Мир, 1982. 272 с.
 6. Печенкина И. А., Михельсон К. Н. Материалы мембран ионселективных электродов на основе ионофоров: проблемы и достижения (обзор) // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 2. С. 115–126.
 7. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. 320 с.
 8. Шатунов В. М., Фокина А. И., Ашихмина Т. Я. Усовершенствование методики потенциометрического определения ионов аммония в поверхностных водах для проб с высокой концентрацией // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 268–274. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>
 9. Внутренний контроль качества гидрохимической информации: РД.52.24.509-2015: [утв. заместителем руководителя Росгидромета 13.08.2015]. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2016. 75 с.
 10. Приложение к свидетельству №12924/1 об утверждении типа средств измерений. Описание типа средства измерения. Электроды ионселективные ЭЛИС-1. М.: ФБУ «ЦСМ Московской области», 2015. 5 с.
 11. Паспорт. Электрод ионселективный ЭЛИС-121NH₄: ГРБА.418422.015-02 ПС. М.: ООО «Измерительная техника», 2015. 7 с.
 2. *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories: GOST ISO / IEC 17025-2019*: [Enacted by order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology of 15.07.2019, №385-st]. Moscow, Standartinform Publ., 2020. 25 p. (in Russian).
 3. *State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal quality control of the results of quantitative chemical analysis: RMG 76-2014*: [Enacted by order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology of 09.07.2014, №778-st]. Moscow, Standartinform Publ., 2016. 110 p. (in Russian).
 4. Kamman K. *Rabota s ionselektivnymi elektrodami* [Work with Ion-selective Electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1980. 283 p. (in Russian).
 5. Koryta I., Shtulik K. *Ionoselektivnye elektrody* [Ionoselective electrodes]. Moscow, Mir Publ., 1982, 272 p. (in Russian).
 6. Pechenkina I. A., Mikhelson K. N. Materials for the ionophore based membranes for ion selective electrodes problems and achievements (Review paper). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 93–102.
 7. Prichard E., Barvik V. *Kontrol' kachestva v analiticheskoy himii* [Quality Assurance in Analytical Chemistry]. St. Petersburg, COP "Professiya" Publ., 2014. 320 p. (in Russian).
 8. Shatunov V. M., Fokina A. I., Ashikhmina T. Ya. Improvement of Potentiometric Determination of Ammonium Ions in Surface Waters for the Samples with a High Concentration. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 268–274 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-268-274>
 9. *Internal quality control of hydrochemical information: RD.52.24.509-2015*: [approved. Deputy Head of Roshydromet 13.08.2015]. Rostov-on-Don, Roshydromet, FGBU "GKHI" Publ., 2016. 75 p. (in Russian).
 10. *Prilozhenie k svidetel'stvu №12924/1 ob utverzhenii tipa sredstv izmerenij. Opisaniye tipa sredstva izmereniya. Elektrody ionoselektivnye ELIS-1* [Appendix to certificate № 12924/1 on type approval of measuring instruments. Description of the type of measuring instrument. Ion-selective electrodes ELIS-1]. Moscow, FBU "CSM of the Moscow region" Publ., 2015. 5 p. (in Russian).
 11. *Pasport. Elektrod ionoselektivnyj ELIS-121NH4: GRBA.418422.015-02 PS* [Passport. Ion-selective electrode ELIS-121NH₄: GRBA.418422.015-02 PS]. Moscow, ООО "Measuring equipment" Publ., 2015. 7 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 07.02.21, после рецензирования 16.02.21, принята к публикации 18.02.21
Received 07.02.21, revised 16.02.21, accepted 18.02.21