

标准物质在检测实验室质量控制中的应用

高亦军 刘丽兰

(天津市产品质量监督检测技术研究院,天津 300384)

摘要 介绍了使用标准物质进行质量控制在检测工作中的重要性,分别在盲样测试、期间核查和质量控制图应用方面提出了使用标准物质进行质量控制的三种方法,并通过在实验室获得的检测数据对上述应用方法作了实例说明,对检测实验室应用标准物质进行质量控制工作具有一定参考价值。

关键词 标准物质;检测;质量控制

中图分类号:O653 文献标识码:A 文章编号:2095-1035(2011)04-0072-05

Applications of Reference Materials in Inspecting Laboratory Quality Control

GAO Yijun, LIU Lilan

(Tianjin Product Quality Inspection Technology Research Institute, Tianjin, 300384, China)

Abstract This article described the importance of reference material usage for inspecting laboratory quality control. Three methods were introduced about applications of reference materials for quality control in the process of blind sample tests, intermediate checks and making Shewhart control charts. The testing data obtained in the laboratory were presented to give real examples and also demonstrated that it is worthy to use reference materials for laboratory quality control.

Keywords reference material; test; quality control

1 前言

检测实验室的“产品”是检测结果,确保检测结果准确可靠对于实验室是至关重要的,为此,实验室不仅要保证日常检测中人、机、料、法、环处于正常运行状态,还要采取有效的质量控制方法实现持续的质量保证。质量控制是指为了达到质量要求采取相应的作业技术和活动,目的在于发现检测过程中存在的各种不符合,并排除导致这些不符合产生的原因,以取得准确可靠的数据和结果。在现行版本的GB/T27025—2008《检测和校准实验室能力的通用要求》(等同采用ISO/IEC17025:2005)的第5.9节中^[1],提供了实验室开展质量控制的五种主要技术方法,其中采用“标准物质开展内部质量控制的方

法”被列为第一条,不仅说明其基础性、重要性和广泛的应用性,更是因为标准物质本身独有的特性决定了它在质量控制中可以发挥重要作用^[2-3]。

标准物质是具有一种或多种足够均匀和很好的确定了特性,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质^[4-5]。通俗地说,就是可用于校准、质量控制和方法确认或给其他物质赋值。由于标准物质具有足够的均匀性和较好的稳定性,并且量值或等级是确定的,且经过溯源,所以可以作为参照物或质控样对实验室的检测数据的准确性、可靠性进行核查,从而帮助查找实验室在人、机、料、法、环等检测因素方面的偏差,以便实验室有针对性地采取纠正措施和预防措施,对于提高数据准确性、可靠性是很有效的质量控制手段。但很多实

收稿日期:2011-08-19 修回日期:2011-10-11

作者简介:高亦军,女,高级工程师,主要从事食品检验与质量管理。E-mail:yijunnet@163.com

实验室更加重视参加外部的能力验证或比对试验,而不重视内部有效质量控制方法的应用,现就标准物质在质量控制方面的三种应用方法进行讨论。

2 使用标准物质进行盲样测试

2.1 方法概述

确定考核检测参数,购置有证标准物质,其浓度应与实验室日常检测含量相适宜,将有证标准物质作为盲样(未知样)发放到检测室,由检测人员进行检测后报出检测结果和测量不确定度,对其符合性进行评价。对结果的评价参照 CNAS-GL02《能力验证结果的统计处理和评价指南》 E_n 值进行判定,

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}, \text{ (式中 } x \text{ 为实验室的检测结}$$

果, X 为标准物质证书上的标准值, U_{lab} 为实验室测得值的扩展不确定度, U_{ref} 为标准物质证书上的相对扩展不确定度;上述 U_{lab} 和 U_{ref} 两者的置信概率应相同,均为 95%), $E_n \leq 1$ 表明结果满意,

$E_n > 1$ 表明结果不满意, E_n 值越小,表明测得值越接近标准值。当不确定度 U_{lab} 和 U_{ref} 缺乏正确评定时,如相应专业标准规定了允许差 Δ ,则按下式计算 Z 值, $Z = x - X / \Delta$,若 $Z \leq 1$,则判定检测结果满意^[6]。

2.2 应用实例

按照 GB/T5009.12—2010 的检测方法测定白酒样品中的甲醇含量,使用检测设备为氢火焰气相色谱仪,有证标准物质名称为食品中甲醇溶液标准物质,标准值 $X = 1.00 \text{ mg/mL}$,相对扩展不确定度 $U_{ref} = 3\%$ ($k = 2$); 试验室报出的检测值 $x = 0.9954 \text{ mg/mL}$,相对扩展不确定度 $U_{lab} = 4\%$

表 1 糖精钠标准物质溶液(0.10 mg/mL)峰面积和保留时间检测数据

Table 1 Peak areas and retention times data for saccharin sodium standard material solution

参数	测量值										均值	标准偏差
峰面积	2370.1	2352.5	2378.8	2361.4	2359.4	2364.8	2384.9	2370.4	2355.8	2360.4	2365.8	10.2242
保留时间/min	2.796	2.792	2.803	2.795	2.800	2.792	2.796	2.805	2.801	2.798	2.798	0.00442

峰面积相对标准偏差为 0.43%,保留时间相对标准偏差为 0.16%,分别小于定量测量重复性误差应小于 3.0%和定量测量重复性误差应小于 1.5%的要求,由此判定上述核查符合要求。

4 使用标准物质作试验样本进行控制图分析

4.1 方法概述

($k = 2$)。按公式计算 $E_n = 0.1$, $E_n < 1$ 表明结果满意。如出现 $E_n > 1$ 情况,表明结果不满意,应对不满意结果进行原因分析,从检测各环节上查找问题,采取纠正措施,这种质控方法是有效监控检测结果的准确性和可靠性的方法之一,可纳入定期实施的质量控制计划中。

3 使用标准物质进行设备的期间核查

3.1 方法概述

采用有证标准物质或参考物质进行多次重复测量,仪器设备的测量重复性通常用观测值的测量重复性误差来表示。即利用有证标准物质或参考物质,在短时间内用被核查的仪器设备重复测量 n 次,得到 n 个观测值 $y_i, i = 1, 2, \dots, n$,计算测量标准

$$\text{偏差 } S(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}, \text{ 此误差应符合检测设备}$$

在该浓度下的重复性误差要求^[4]。超出误差要求时应分析原因,评估产生偏移的严重程度,采取纠正措施。

3.2 应用实例

核查设备:液相色谱仪(紫外检测器)型号:Agilent1260,核查方法:使用食品添加剂糖精钠标准物质溶液,标准值 $y = 0.10 \text{ mg/mL}$,按照 GB/T5009.28—2003 检测方法重复测量 10 次,用峰面积和保留时间两项指标做为核查值,分别计算标准偏差。与 JJG705—2002《液相色谱仪检定规程》规定的整机性能定量测量重复性误差应小于 3.0%,定量测量重复性误差应小于 1.5%相比较,做核查符合性判定。检测数据如表 1 所示。

控制图是由休哈特博士于 1924 年首次提出的,一种将显著性统计原理应用于过程控制的图形方法,是对过程质量特征值进行测定、记录、评估,从而观察过程是否处于控制状态的一种用统计方法设计的图。使用控制图的目的是预防不合格质量的发生,由于试验质量都以描点的形式展现在控制图上,一旦描点发生异常趋势就有显示,可以发现对质量影响较大的异常因素,以便及时采取纠正和预防措

施,消除和减少错误检测的发生。

测量上使用的控制图并不直接用于控制测量数据,而是通过控制可以进行重复测量和性能稳定的试验样本的测量质量来推测样品的测量质量,因此,样本选择标准是很重要的,应选择被测物性能是相对稳定、均匀的,随时间和外部条件的变化不产生变化或变化很小的样本。因此,使用特性稳定、均匀的标准物质做为质控样本制作控制图是一种很好的选择。

使用常规控制图的制作原理、类型和方法,将实验室重复性测量所得到的数据进行分析、绘制,得到日常检测质量控制用图,制作步骤如下^[7-8]:

(1)确立数学模型:实验室检测数据通常是选用符合正态分布的计量型数据,计量数据符合连续性函数分布,一般使用正态分布 $N(\mu, \sigma^2)$,按照统计学原理,即无论均值 μ 和标准差 σ 取何值,产品质量特性值落在 $\mu \pm 3\sigma$ 之间的概率为 99.73%。

(2)确定统计量:根据样本的情况选择统计量,同一分布,因选择了不同的统计量而形成不同的控制图,主要可以选用均值-极差 $\bar{X}-R$ 控制图、均值-标准差 $\bar{X}-s$ 控制图、中位数极差 $Me-R$ 控制图、单值-移动极差 $X-R$ 控制图。

(3)收集试验数据并确定测量系统处于稳态或统计控制状态:对质量控制用样本进行连续多组检测,子组大小通常确定为 4 或 5 的 20~25 个子组,应遵循合理分组原则,确定子组数和子组大小时,要以控制图能判断过程是否处于稳态为原则。

(4)计算上、下控制限,制作控制图:计算每个子组的平均值 \bar{X} 和平均极差 R ,选择控制图类型,按照 GB/T 4091—2001 表 1“常规计量控制图控制限公式”计算控制上限 UCL 和控制下限 LCL,以测定顺序为横坐标,以测量值为纵坐标,分别绘点制作控制图。

(5)确定测量系统是否处于稳态或统计控制状态。需观察点子的排列,如点子处在界限外或排列不随机,则认为过程存在异常因素,应分析原因后重新检测。若异常数据点比例过大,则应改进检测过程,再次收集数据。需用控制图的判稳准则和判异准则,判稳准则为连续 25 个点,界限外点数为 0。判异准则为 8 项判异标准,一点落在 A 区 (3σ) 以外;连续 9 点落在中心线同一侧;连续 14 点中相邻点上下交替;连续 3 点中有 2 点落在中心线同一侧 B 区 (2σ) 以外;连续 5 点中有 4 点落在中心线同一侧 C 区 (σ) 以外;连续 15 点在 C 区中心线上下;连续 8 点在中心线两侧,但无一在 C 区中;经观察判定测量系统是否处于统计控制状态。

(6)评定过程能力:即测量质量满足技术要求的能力,过程能力指数 (PCI) 满足技术要求,也就是达到技术稳态了。PCI = $T/6\sigma$,其中 T 为客户或方法要求的试验误差, 6σ 为过程离散程度。PCI = 1.33 为最小可接受值,表明过程能力满足。

(7)控制图用于检测过程质量控制:在进行同类项目检测前,可对样品进行检测,计算检测结果的均值和极差,在控制图上描点,若点在控制限范围内,可认为检测状态正常;若点在控制限外,则要查找原因,采取纠正措施。

4.2 应用实例

以食品防腐剂山梨酸溶液标准物质作为质控样本,按照 GB/T 5009.29—2003 的方法测定其含量,检测设备为“液相色谱仪”。以测定顺序为横坐标,以测量值为纵坐标,绘制均值-极差 $\bar{X}-R$ 控制图。

(1)采集数据

不同人员测量同一样品,共收集 25 个子组,子组大小为 5。每个子组为同一人员的测量值。测量结果如表 2 所示。

表 2 山梨酸检测数据统计

Table 2 Statistics of testing data for Sorbic acid

mg/mL

序号	测量值 x_n					均值	极差 R
1	0.0989	0.1005	0.1008	0.1016	0.1020	0.1008	0.0031
2	0.0966	0.0996	0.1008	0.1010	0.1003	0.0997	0.0044
3	0.1011	0.0998	0.1016	0.1006	0.0988	0.1004	0.0028
4	0.1014	0.0995	0.1007	0.0997	0.1004	0.1003	0.0019
5	0.0993	0.1009	0.0988	0.0986	0.0985	0.0992	0.0024
6	0.1005	0.1003	0.1011	0.1007	0.1008	0.1007	0.0008
7	0.1016	0.1011	0.1009	0.1005	0.0999	0.1008	0.0017
8	0.1006	0.0992	0.1009	0.0988	0.0993	0.0998	0.0021
9	0.1015	0.1009	0.0993	0.1010	0.1009	0.1007	0.0022
10	0.1006	0.0995	0.1014	0.0981	0.0993	0.0998	0.0033

续表 2

序号	测量值 x_n			均值	极差 R
11	0.1008	0.0989	0.1007	0.1001	0.0009
12	0.1007	0.0997	0.1015	0.1009	0.0003
13	0.1001	0.1001	0.1012	0.0999	0.0009
14	0.1010	0.1005	0.0995	0.1007	0.0018
15	0.1007	0.1011	0.1001	0.0977	0.0005
16	0.1006	0.1012	0.1008	0.1007	0.0015
17	0.0988	0.0973	0.1005	0.0985	0.0008
18	0.0997	0.1009	0.0986	0.0995	0.0088
19	0.1005	0.0993	0.1002	0.1008	0.0102
20	0.0977	0.0990	0.1001	0.1003	0.0102
21	0.1011	0.1009	0.1019	0.1011	0.0108
22	0.1006	0.0989	0.0993	0.1003	0.0108
23	0.1010	0.1017	0.1008	0.0997	0.0087
24	0.0986	0.0986	0.1003	0.1006	0.0093
25	0.1003	0.0980	0.1014	0.0999	0.0109

(2) 绘制极差控制图

$$CL = \bar{R} = 0.00236$$

$$UCL = D_4 \bar{R} = 0.00499 (D_4 = 2.114)$$

$$LCL = D_3 \bar{R} = 0 (D_3 = 0)$$

系数 D_3 、 D_4 由 GB/T4091 中“计量控制图计算控制线的系数表”查得。绘制的极差控制图(图 1)。

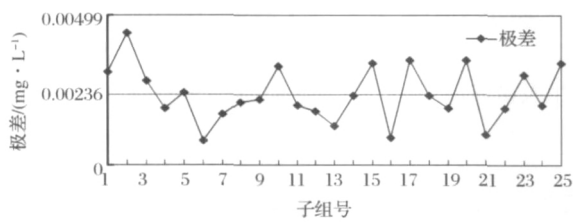


图 1 极差控制图

Figure 1. Range control chart

(3) 绘制均值控制图

$$CL = \bar{X} = 0.1002$$

$$UCL = \bar{X} + A_2 \bar{R} = 0.1016 (A_2 = 0.577)$$

$$LCL = \bar{X} - A_2 \bar{R} = 0.09884$$

系数 A_2 由 GB/T4091 中“计量控制图计算控制线的系数表”查得。绘制的均值控制图(图 2)。

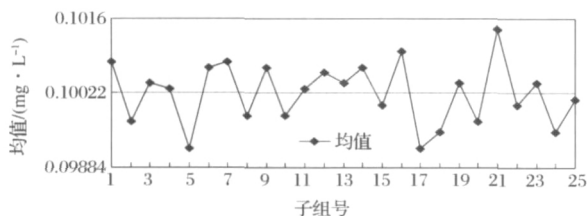


图 2 均值控制图

Figure 2. Mean Control Chart

(4) 确定测量系统处于稳态或统计控制状态

按照控制图的判稳准则和判异准则,上图符合判稳准则,即连续 25 个点,界限外点数为 0;同时也符合 8 项判异标准,因此判定测量系统处于统计控制状态。

(5) 评价过程能力

$$PCI = T/6\sigma = 1.67 > 1.33 (T = 0.01; \sigma = \bar{R}/d_2 = 0.001; d_2 = 2.326), \text{过程能力满足要求。}$$

(6) 检测过程监控

实验室可将标准物质作为试验样本进行质量控制,由不同检测人员或同一检测人员在不同时间进行检测后,对检测结果统计量数值在控制图上描点,判断检测过程质量是否异常,出现异常时应停止检测工作,分析原因后,实施纠正和预防措施。

5 结语

通过以上方法和实例,提出了检测实验室使用标准物质进行质量控制的几种常用方法,经过我们所在实验室的实践证明是行之有效的,对实验室数据准确性和可靠性方面起着重要的控制和保证作用。持续保证实验室检测数据的准确性、可靠性是一项技术问题,同时也是一项管理问题,实验室在这方面应引起足够的重视,检测技术人员可根据各自实验室情况,积极探讨和选用有效质控方法,确保检测结果的准确可靠。

参考文献

[1] 全国认证认可标准化技术委员会. SAC/TC261, GB/T27025-2008《检测和校准实验室能力的通用要求》[S]. 北京:中国标准出版社, 2008:13.
 [2] 邓勃. 仪器定量分析中几个问题的探讨[J]. 中国无机分

- 析化学, 2011, 1(2): 1-5.
- [3] 邓勃. 关于校正曲线建立和应用中一些问题的探讨[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 1-7.
- [4] 李红梅, 刘菲, 李孟婉, 译. 标准物质及其在分析化学中的应用[M]. 北京: 中国计量出版社, 2006: 2-6, 16-19.
- [5] 马林聪. 标准样品实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 21-23.
- [6] The standards policy and strategy Committee ISO/TC69, ISO 13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons [S]. British, 2005: 29-30.
- [7] 全国统计方法标准化技术委员会 SAC/TC21, GB/T4091—2001《常规控制图》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 1-18.
- [8] 孙静. 最新国家标准 GB/T4091—2001《常规控制图》理解与实施[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 21-37.

《中国无机分析化学》征稿征订启事

《中国无机分析化学》(刊号 CN 11—6005/O6)是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业科技学术期刊。本刊包括: 岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》将本着“读者第一、作者至上、以人为本、以质为根”的办刊理念, 全方位为中国无机分析化学工作者服务, 促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行, 暂定为季刊, 大 16 开, 单价 10.00 元, 全年 40.00 元。

邮发代号: 80-377

● 技术交流的平台 ● 无机分析的阵地
● 企业联系的桥梁 ● 同行朋友的纽带

★ 欢迎投稿 欢迎订阅
★ 广告洽谈 精诚合作

联系方式: 010—63299759(Tel.) 010—63299754(Fax.)

E-mail: zgwjfxhx@bgrimm.com 或 zgwjfxhx@163.com

地 址: 北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 904

北京矿冶研究总院《中国无机分析化学》编辑部

邮政编码: 100070

投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>