

中华人民共和国国家标准

GB/T 32464—2015

化学分析实验室内部质量控制 利用控制图核查分析系统

Internal quality control for chemical analysis laboratories applying control graphic— Audit analytical system

2015-12-31 发布 2016-07-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准 化学分析实验室内部质量控制 利用控制图核查分析系统

GB/T 32464—2015

中国标准出版社出版发行 北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029) 北京市西城区三里河北街16号(100045)

> 网址:www.spc.org.cn 服务热线:400-168-0010 2016年6月第一版

书号: 155066・1-54578

版权专有 侵权必究

目 次

前	前言		\prod
弓	言		IV
1	范	5围	1
2	规	见范性引用文件	1
3	术	₹语和定义	1
4	缩	音略语和符号	1
5		验测结果的质量要求 ····································	
6		走用控制图核查分析系统的一般原则 ····································	
7		空制图类型及其运用范围 ····································	
•	7.1		
	7.1		. A
	7.3		4
	7.4		4
	7.5	5 指数加权移动平均值(EWMA)控制图	4
8	设	设定控制限	4
	8.1	L 控制限种类及设定原则 ····································	4
	8.2		5
	8.3	3 极差控制图(R 控制图)或 r %控制图的控制限和中心线 ····································	5
	8.4	4 多组分检测时控制限设置	6
9	基	基础数据预处理	6
	9.1	1 一般要求	6
	9.2		6
	9.3		7
1	0 1	使用控制图核查分析系统的工作程序	7
1	1 ‡	控制图的使用	8
	11.	.1 初次建立的控制图检查	8
	11.		
	11.		
	11.		
	11.		
	11.		
	11.		
13		控制图中质量控制数据的其他用途	
	12.		
	12.	.2 对方法验证与确认的补充	10

GB/T 32464—2015

12.3	方法比较 …		10
12.4	人员对比或考	核	10
12.5	环境参数和类	似参数的检查	10
附录 A	(资料性附录)	依据欧盟国家对检测废水中总氮的再现性要求确定实验室的 s _{Rw}	
		(目标控制限确定示例)	11
附录B	(资料性附录)	控制图建立及运用示例	12
附录C	(资料性附录)	控制限和中心线设定示例	37
附录 D	(资料性附录)	统计分析临界值表	38
附录 E	(资料性附录)	建立 ICP 检测淡水中 Cd 的分析系统核查体系示例	40
参考文	献		42



前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由全国质量监督重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本标准起草单位:四川省产品质量监督检验检测院、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、泸州 老窖股份有限公司、中检联盟(北京)质检技术研究院有限公司、四川省食品药品检验院、广元市产品质 量监督检验所、成都宏亿实业集团有限公司。

本标准主要起草人:郑卫东、李炜、尹建军、胡丹、张喜翠、成桂红、王明、范志刚、张宿义

引 言

本标准是化学分析实验室检测方法验证确认和内部质量控制(Internal Quality Control,IQC)系列标准之一。建议化学分析实验室将本标准和系列标准中的其他标准结合起来使用。

化学分析实验室内部质量控制的核心内容之一,是建立一个对实验室使用的分析方法和工作程序进行审视性的连续评价系统。此连续评价系统覆盖了从样品进入实验室到报告检测结果的整个过程,以此确保实验室出具的数据准确度持续满足一个可接受水平,或满足客户对检测结果的质量要求。使用控制图核查分析系统是最有效的方法之一。

控制图除了能实现上述目的以外,还可用于对方法验证与确认的补充、方法比较(分散性、偏倚、基质效应、稳健性)、人员对比或考核、环境参数和类似参数的检查等。本标准对这些内容都做了介绍。

标准主要内容包括检测结果的质量要求、使用控制图核查分析系统的一般原则、控制图类型及其运用范围、设定控制限、基础数据预处理、使用控制图核查分析系统的工作程序、控制图的使用、控制图中质量控制数据的其他用途,以及五个资料性附录。

化学分析实验室内部质量控制 利用控制图核查分析系统

1 范围

本标准规定了化学分析实验室使用控制图核查分析系统的一般原则、控制图类型及其运用范围、设定控制限、基础数据预处理、使用控制图核查分析系统的工作程序、控制图的使用、控制图中质量控制数据的其他用途。

注: 本标准中所称实验室均指化学分析实验室。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 3358.1-2009 统计学词汇及符号 第1部分:一般统计术语与用于概率的术语
- GB/T 3358.2-2009 统计学词汇及符号 第 2 部分:应用统计
- GB/T 3358.3-2009 统计学词汇及符号 第3部分:实验设计
- GB/T 3361-1982 数据统计处理和解释 在成对观测值情形下两个均值的比较
- GB/T 4882-2001 数据的统计处理和解释 正态性检验
- GB/T 4883-2008 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理
- GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义
- GB/T 14666-2003 分析化学术语
- GB/T 15000.2—1994 标准样品工作导则(2) 标准样品常用术语及定义
- GB/T 19000-2008 质量管理体系 基础和术语
- GB/T 27000-2006 合格评定 词汇和通用原则
- GB/T 27407—2010 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能
 - GB/T 32465-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
 - GB/T 32467-2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制 术语和定义
 - ISO 11843-1:2008 检测能力 第1部分:术语和定义

3 术语和定义

GB/T 3358.1—2009、GB/T 3358.2—2009、GB/T 3358.3—2009、GB/T 6379.1—2004、GB/T 14666—2003、GB/T 15000.2—1994、GB/T 19000—2008、GB/T 27000—2006、GB/T 32467—2015、ISO 11843-1:2008 界定的术语和定义适用于本文件。

4 缩略语和符号

本标准使用表1中的缩略语和符号。

缩略语和符号	中文名称	英文名称		
CRM	有证标准样品	Certified Reference Material		
AL 行动限		Action Limit		
LAL	行动下限	Lower Action Limit		
UAL	行动上限	Upper Action Limit		
WL	警戒限	Warning Limit		
LWL	警戒下限	Lower Warning Limit		
UWL	警戒上限	Upper Warning Limit		
CL	中心线	Central line		
QC	质量控制	Quality Control		
RQV	参考量值	Reference Quantity Value		
I	单值	single value		
EWMA	指数加权移动平均值	Exponential Weighted Moving Average		
MR	移动极差	Moving Range		
EF	估算因子	Estimate Factor		
\overline{MR}	移动极差平均值	Average Moving Range		
S	标准偏差	standard deviation		
s _{Rw}	实验室内再现性标准偏差	within laboratory reproducibility standard deviation		
\bar{x}	平均值	mean value		
<i>y i</i>	质控样品的测试结果	result of control sample		
I_i	预处理结果	preprocessing result		
b_s	(正态性检验中)偏度统计量	(normal test)skewness statistic		
h. (正太性检验由)修度统计		(normal test) kurtosis statistic		

表 1 缩略语和符号

5 检测结果的质量要求

- 5.1 应根据方法规定的使用目的和预期使用目的确定对检测结果质量的要求。
 - 注 1: 规定的使用目的是指相关要求被明确提出,并公开发布,实验室只需满足这些要求即可。
 - **注** 2. 预期使用目的与客户的要求紧密相连,未明示或明确规定。实验室在确定质量要求之前,先了解结果的预期使用目的。
 - 注 3: 规定的使用目的和预期的使用目的的识别见附录 A。
- 5.2 对于方法的预期使用目的,实验室必须在充分掌握客户的要求前提下,得出实验室预期的质量要求。并设计质量控制方案,以保证检测结果质量符合预期目的。
 - **注**:一般情况下,对于检测特定样品中特定组分的检测结果质量,客户的目的是相同的,因而对检测结果质量要求也相同。实验室针对特定的客户群,分析其对检测结果的质量要求,即可得到检测方法的预期使用目的。
- 5.3 实验室使用控制图核查分析系统,最重要的质量要求是确定实验室内再现性标准偏差(s_{Rw})。
 - **注**:本标准附录 B 提供了如何从质量要求开始,通过评估实验室内再现性标准偏差(s_{Rw}),在内部质量控制过程中使用的实例。

6 使用控制图核查分析系统的一般原则

- 6.1 用于核查分析系统的质控样品,应符合 GB/T 32465—2015 中 9.1 的要求。
- 6.2 质控样品应以盲样的形式,在再现性条件下(不同时间),插入样品检测序列中进行检测。实验室应指定质量控制部门安排质控样检测计划和检测任务,并收集、处理数据。

- 6.3 实验室准备的质控样数量应充足。
 - 注:每组质控样的使用周期建议为1年以上。
- 6.4 质控样目标组分含量或浓度确定
- 6.4.1 如果标准偏差与检测样品浓度成线性关系,则应在空白处、检出限的 2 倍浓度处、校准曲线工作范围中部及上部各设置一个浓度点。
- 6.4.2 如果标准偏差通过数据转换(例如:换算为百分数或取对数)后,为一个常数(与检测样品浓度没有关系),则可在空白处、校准曲线工作范围内(最好是中部)各设置一个浓度点。
 - 注: 若实验室确定过多的含量或浓度点,会带来巨大的工作量,导致质量管理成本上升。因此,实验室在分析系统 核查最初的一段时间内,尽可能建立各个浓度或含量点的控制图,实施一段时间以后,可根据分析系统稳定状况,适当减少浓度点。
- 6.5 数据累积个数
- **6.5.1** 用于建立控制图的数据累积个数及有效数据个数应符合 GB/T 32465—2015 中 9.6.4.1b)的要求。
- 6.5.2 在日常检测中,每次检测都应插入质控样,每个检测批中至少应插入 2 个浓度或含量点的质控样,以确保在最接近日常检测的条件下累积数据。
- 6.5.3 针对每个浓度或含量点,插入的质控样可以是单个的,也可以是两个以上的平行样。
 - 注:质控样为两个以上平行样的情形反映了重复性条件下的结果,此时以两个结果的平均值建立 X 控制图,但计算标准偏差的方法与单个结果的情形不同。
- 6.5.4 实验室累积了 25 个数据之后就可以建立控制图,并将建立的控制图用于分析系统核查。当第二批数据累积达到 25 个后(如果可以确认分析系统足够稳定,结果的准确度稳定,允许数据累积低至 20 个),可合并控制图的参数,具体的数据合并方法见 GB/T 27407—2015 中 6.6、6.7 和附录 B。
 - **注**:如果质控数据累积周期过短,就不能将所有变化涵括在内,标准偏差通常会被低估。经验表明,至少要累积一年以上的数据才能得到符合实验室情况的控制图,且一年中,实验室确保样品足够、稳定而均匀,除时间以外, 其他的再现性条件尽可能保证相同。
- 6.5.5 经过一年的数据累积,且数据达到 50 个以上,如果质控样品稳定,且数量足够,则可以将控制限固定下来。
- 6.6 数据记录及初步处置要求
- 6.6.1 质控样检测结果,应比样品检测结果多给出一位以上的有效数字。
- 6.6.2 如果质控样的检测结果出现负值,也不能舍去。

7 控制图类型及其运用范围

7.1 X 控制图

- 7.1.1 X 控制图称为平均值-标准偏差控制图,用于监控系统因素和随机因素对控制值产生的联合效应。
- 7.1.2 6.1 中规定的所有质控样品都可以用于制作 X 控制图。
- 7.1.3 应使用空白建立 X 控制图,用以监控空白稳定状况。
 - 注:空白值控制图是 X 控制图的特殊应用,可用于获取所用试剂的受污染情况、测量系统的状态等信息。空白可以是试剂空白和样品空白,前者是在完整的分析过程中不加入样品的空白,后者是在完整的分析过程中加入不含目标分析物或确认目标分析物含量为 0 的样品或样品的替代材料。理想情况下,中心线 CL 为 0。然而,在实际运用中 CL 往往不能达到理想的状态,只要实验室能确认 CL 不为 0 是合理的,即可接受。这种情况下空白的经验值(包含经验平均值)也可以作为 CL。
- 7.1.4 某些分析领域(如原子吸收法、ICP-AES法、ICP-MS法等),检测每批样品都要制作新的校准曲线。此类情况下,应建立 X 控制图对其参数(如斜率和截距)进行监控。

7.2 I控制图

- 7.2.1 I 控制图是 X 控制图的一种特殊情况,用于监控分析系统的偏倚。
- 7.2.2 详细的 I 控制图建立程序见 GB/T 27407 的相关内容。
 - 注: 典型的 I 控制图建立程序: 当质控样品为 CRM、参考样品或其他目标组分浓度或含量被准确确定的质控样品时,这些样品的参考量值为 RQV,质控样的检测结果为 Y_i ,则 $I_i = Y_i \text{RQV}$,累积足够的数据以后即可建立 I 控制图,中心线为 I_i 的平均值 \overline{I} 。

7.3 R 控制图

- 7.3.1 R 控制图为重复性条件下多次检测同一样品,累积重复检测结果的极差所建立的控制图。实验室可建立以极差的绝对值 |r|表示的 R 控制图,也可建立以极差的相对值(r%)表示的 R 控制图。
- 7.3.2 R 控制图用于监控方法的重复性。极差为由两个或两个以上样品的最大独立测试结果和最小独立测试结果之间的差值。
 - 注 1: 在实际应用中,大多只使用 R 控制图最简单的形式,即只平行检测 2 个质控样。
 - 注 2: 用于建立 R 控制图的样品最好是从待测样品中筛选。在实际工作中,每次分析的样品含量或浓度会有所不同,选择样品的浓度或含量遵循两个原则,一是远远高于检出限;二是浓度或含量的范围为实验室经常检测的且涵盖所有浓度或含量的范围。这种情况下,极差与标准偏差的性质相近、可能会是一个常量,也可能与样品浓度或含量成线性相关。对于前者,使用极差的绝对值建立控制图是恰当的;对于后者,实验室确认极差与样品浓度或含量的准确关系,并对数据进行适当的转换,例如将绝对极差转换为相对极差(r%)以后,r%就会是一个常量,此时建立 r%控制图更为恰当。
 - **注 3**. 在累积数据过程中,通常把一个样品分割成两个或两个以上子样,插入到样品检测序列中进行检测。收集两个独立重复检测的结果,计算极差。插入质控样品的子样最好不要连续分析,这样更能反映实验室的实际分析状况。

7.4 MR 控制图

- 7.4.1 MR 控制图用于监控分析系统的再现性误差。
- 7.4.2 在建立控制图的过程中,当实验室使用已知值样品作为质控样品时,可以使用 $I_i = Y_i \text{RQV}$ 对数据进行预处理, $MR_i = |I_i I_{i-1}|$ 。如果用未知值样品作为质控样,则 $MR_i = |Y_i Y_{i-1}|$ 。累积足够的数据后即可建立 MR 控制图。
- 7.4.3 详细的建立程序见 GB/T 27407 的相关内容。

7.5 指数加权移动平均值(EWMA)控制图

- 7.5.1 通常情况下,叠加在 I 控制图上的 EWMA 能提高平均值监测的灵敏性,如果实验室需要提高监控平均值的灵敏度,可在 I 控制图上叠加 EWMA 控制图。
- 7.5.2 叠加在 I 图上的 EWMA 趋势线是每个 EWMA 的现结果和前结果的加权平均,较之测量系统的精密度,平均值的漂移要小得多。
- 7.5.3 详细的 EWMA 控制图建立和使用方法见 GB/T 27407 的相关内容。

8 设定控制限

8.1 控制限种类及设定原则

8.1.1 统计控制限,在不考虑检测结果质量要求的情况下,可依靠所用分析方法的性能来设定控制限,

此为统计控制限。

- 8.1.2 目标控制限,将明示的检测方法性能要求作为方法的重复性或再现性,以此设定控制限,通过这种方式获得的控制限为目标控制限。
- 8.1.3 如果实验室难以获得对检测方法的具体要求,但能确认分析系统处于正常稳定的状态,可使用统计控制限。

8.2 X 控制图的控制限和中心线设定方法

8.2.1 统计控制限设定方法

按以下方法设定统计控制限:

a) 实验室累积足够的数据以后,使用贝塞尔公式「见式(1)]计算标准偏差 s:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - \overline{Y})^2}{n-1}}$$
 (1)

式中:

i ——累积的质控样品检测结果的个数, $i=1,2,\dots,n$;

m ——累积质控样品检测结果总数;

Y. ——单个质控样品检测结果;

Ÿ ——累积质控样品检测结果的平均值按式(2)计算。

b) 使用标准偏差 s 计算统计控制限,包含警戒限和行动限。警戒限 $WL=CL\pm 2s$;行动限 $AL=CL\pm 3s$ 。

8.2.2 目标控制限设定方法

按以下方法设定目标控制限:

- a) 如果方法标准以及官方或权威机构对重复性或再现性做出了要求,实验室可以直接引用,作为目标控制限;
- b) 假定方法标准以及官方或权威机构规定的实验室再现性标准偏差为 s_{Rw} ,可用实验室再现性标准偏差 $s=s_{Rw}$ 计算控制限。警戒限 WL=CL $\pm 2s_{Rw}$;行动限 AL=CL $\pm 3s_{Rw}$ 。
- 8.2.3 中心线(CL)设定方法

按以下方法设定中心线:

- a) 当使用已知值样品作为质控样品时,控制图中心线 CL 为参考值或标准值;
- b) 当质控样品的值未知时,控制图中心线 CL 为质控样品累积检测结果的算术平均值。
- 8.2.4 附录 C 提供了确定控制限的示例。

8.3 极差控制图(R 控制图)或 r %控制图的控制限和中心线

R 控制图或 r %控制图的控制限的设定方法相同,只是标准偏差来源不同,极差控制图只有上限且极差总为正值。

8.3.1 极差控制图的统计控制限和中心线

按以下步骤计算和设定极差控制图的统计控制限和中心线:

- a) 使用长时间多次检测结果,计算极差的绝对值,在此基础上计算平均极差 \bar{R} ;
- b) 当每次检测平行样个数为 2 时, $s = \overline{R}/1.128$ 。其中 1.128 为查附录 D 中表 D.3 得到的中心线估算因子 EFCL;

GB/T 32464—2015

- c) 查附录 D 中表 D.3,得到警戒限的估算因子 EFWL 为 2.83,警戒限 WL=2.83s;
- d) 查附录 D 中表 D.3,得到行动限的估算因子 EFAL 为 3.69,行动限 AL=3.69s;
- e) 中心线设定为平均极差。
- 8.3.2 极差控制图的目标控制限和中心线

按以下步骤计算和设定极差控制图的目标控制限和中心线:

- a) 极差控制图的目标控制限是基于方法标准、官方组织和权威机构对方法重复性相关要求而设定:
- b) 标准偏差、警戒限和行动限的计算同本标准 8.2.2;
- c) 当 n=2 时,中心线即为 1.128s 处,当 n>2 时,查附录 D 中表 D.3 中心线估算因子 EFCL。中心线 CL=EFCL $\times s$ 。
- 8.3.3 附录 C 中示例 3 提供了极差控制图各项参数的计算示例。

8.4 多组分检测时控制限设置

如果在同一检测序列中有多项检测指标,如电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP), X 射线荧光光谱(X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF), 气相色谱(Gas Chromatograph, GC)等。对不是很重要的检测指标,应放宽控制限。这样处理的目的是减少误判。

9 基础数据预处理

9.1 一般要求

实验室应针对所监控的分析系统,决定要建立的控制图类型,并确认系统稳定可靠。在此基础上检测质控样品,累积数据。计算控制图参数之前,应对获得的基础数据进行预处理。

9.2 正态性检验

- 9.2.1 一般情况下,要求累积的用于制作控制图的数据服从正态分布。对数据是否服从正态分布,应使用特定的统计方法检验。GB/T 4882 提供了数据是否服从正态分布的多种检验方法,实验室可根据具体情况选择使用。
- 9.2.2 如果没有样本分布的信息可利用,则使用图方法检验。也就是在正态概率纸上画出系列检测结果的累积分布函数,服从正态分布的累积检测结果在正态概率纸上的累积分布函数呈一条直线。
 - 注: GB/T 4882—2001 中第5章描述了这一方法。图方法是直观的方法,不能作为一个严格的检验。但该方法提供的信息,对于其他检验方法是一种必要的补充。图方法所提供的信息还决定了下一步的工作内容,即下一步是进行一个有方向检验,还是进行回归检验或特征函数检验,或终止检验。

9.2.3 有方向检验

如果有信息表明,累积的数据分布与正态分布有差别,而且差别的趋势可能是成正偏离或负偏离, 以及峰度不足,或峰度过度,即可以使用有方向检验。

注 1: 这种差别可能是数据物理特征或数据产生过程的各类干扰。例如,变量是非负数,其均值与标准偏差相比更接近于零,这可能是分布产生正偏度的原因,这种情况下可使用正偏度假设检验;由于数据产生过程受到干扰,使其与均值相同而方差不同的正态分布数据混合,就可能产生一个非正态分布,这种情况下使用有方向检验是合适的。

注 2: GB/T 4882—2001 中第 6 章提供了有方向检验的方法和示例。适合于样本容量 n≥8 的情况。

9.2.4 多方向检验

这是一种利用 b_s 和 b_k 的联合检验,适合于样本容量 $20 \le n \le 1$ 000 的情形。

如果通过预测表明累积数据的偏度不等于零、峰度与正态分布不同、方向不能明确,可使用多方向

检验。

GB/T 4882 第7章提供了多方向检验的方法和示例。

9.2.5 无方向检验

使用无方向检验时,应满足以下要求:

- a) 当不存在关于正态分布偏离的实质性信息时,应使用无方向检验。
- b) GB/T 4882 第 8 章给出了无方向检验的两种方法和示例,即夏皮洛-威尔克(Shapiro-Wilk)检验和爱泼斯-普利(Epps-pulley)检验。经验规则:如果以往的经验表明数据集合为一个近似对称的低峰分布或非对称分布,则可选用夏皮洛-威尔克检验,否则应选择爱泼斯-普利检验。
- c) 夏皮洛-威尔克检验适合于 $8 \le n \le 50$ 的样本。对于 n < 8 的样本不太有效。
- d) 爱泼斯-普利检验适合于 $n \ge 8$ 的样本,同样地,对于 n < 8 的样本不太有效。

9.3 离群值的判断和处理

- 9.3.1 GB/T 4883 给出了正态样本离群值的判断和处理方法。
 - **注 1**: 离群值的产生原因有两方面,一方面是离群值是总体固有变异性的极端表现,与样本中的其余观测值属于同一个总体;另一方面是由于试验条件和试验方法的偶然偏离所产生的结果,或产生于检测、记录计算中的失误,这类离群值与样本中其余检测值不属于同一总体。
 - **注 2**: 对离群值的判断通常可根据技术上和物理上的理由直接进行,例如当已经知道试验偏离了规定的方法,或者检测仪器发生问题等。当获得的数据不能用技术和物理的手段加以识别和剔除,则采用 GB/T 4883 规定的方法进行检验。
- **9.3.2** GB/T 4883 第 5 章给出的离群值处理方式和原则,适用于普遍的情形。在控制图的建立中还应遵守以下原则:
 - a) 当实验室能通过物理的或技术的手段判断累积的数据为离群值时,可直接予以剔除,不必使用统计检验的手段。
 - b) 当实验室对检测结果进行严格控制时,统计离群值和岐离值都应剔除。反之,如果实验室对检测结果控制不严,则应只剔除统计离群值。注意,前者犯统计学第 I 类错误的风险会增加,后者犯统计学第 II 类错误的风险会增加。
 - c) 为了保证累积的数据足够多,剔除统计离群值或岐离值以后,只要条件允许,实验室应尽可能 补测数据。

10 使用控制图核查分析系统的工作程序

使用控制图核查分析系统包含以下内容:

- a) 根据目标组分含量或浓度范围以及工作曲线的工作范围,确定使用质控样的浓度或含量点;
- b) 根据 6.1 的要求,确定使用质控样的种类;
- c) 确定控制图类别;
- d) 规定过程中的具体技术要求和解决技术问题的方法;
- e) 检测质控样,累积数据;
- f) 进行数据预处理,并根据预处理结果,决定是否补测数据;
- g) 进行参数计算,绘制控制图;
- h) 对控制图进行实用性诊断;
- i) 控制图运用;
- j) 数据合并,优化控制图并长期使用控制图。
- 注: 附录 E 提供了使用控制图核查分析系统的概略程序说明。

11 控制图的使用

11.1 初次建立的控制图检查

控制图建立之后,用下列核查准则进行检查。若满足要求,控制图可在其后的质量控制中使用,否则应查明原因,采取纠正或纠正措施后,重新制作或修正控制图。

11.1.1 判断系统失控的准则

控制图上的检测结果有一个点超出行动限,表明系统失控。应删除这点的数据后重新建立控制图。 然而剔除数据要谨慎,参照 11.7.3 注中给出的建议进行剔除,并决定是否补测数据。

11.1.2 判断系统可能产生变化的准则

出现以下情况之一,表明分析系统出现系统偏离,实验室应查明原因,对确认的变化采取纠正或纠正措施后,重新建立控制图。

- a) 连续 2 点落在中心线同一侧的 2s 以外;
- b) 连续 6 点落在中心线同一侧的 s 以外;
- c) 连续 9 点或更多点落在中心线同一侧;
- d) 连续7点递增或递减;
- e) EWMA 叠加控制图中 EWMA 超出控制限。

11.2 记录程序

实验室应建立检测记录控制程序,作出记录与控制数据有关的所有信息的规定。例如:重新配制了标准储备液或作为质控样使用的标准溶液、试剂的改变、设备的改变等。当通过记录发现分析系统失控或出现改变时,则可核对相关信息,寻找原因。

11.3 控制图使用

- 11.3.1 实验室应在分析每批样品时,按要求插入质控样进行检测。收集数据并绘制在建立好的控制图上,按照11.1判断系统失控的准则进行观察。若出现失控或系统变化,就应对分析系统进行诊断。
- 11.3.2 如果未出现 11.1.1 和 11.1.2 中描述的情况,表明方法受控,可报告分析结果。
- **11.3.3** 如果出现 11.1.2 的情况,可视为方法依然受控,只是超出了统计控制。在这种情况下,可以报告分析结果,但存在潜在问题。应尽早识别控制值的分布趋势,以避免以后出现严重的问题。
- **11.3.4** 如果出现 11.1.1 的情况,表明分析系统失控。在这种情况下,通常不能报告分析结果。按下列要求处理:

初步查找原因,根据查找到的原因采取初步的补救措施,重新检测,增加质控样分析考察的参数或检测次数(至少2个)。如果新测得的控制值落在警戒限内,则可采用当前分析程序对常规样品重新分析;如果新的质控样检测结果仍在警戒限外,则应停止常规样品检测,启动纠正措施程序消除产生错误的原因。

注:常见的补救措施有检查试剂和校准曲线,或更换仪器和设备。如果重新检测后,质控样的结果仍然超出控制范围,则不得报告测试样品的结果。如果常规检测样品不能重新检测,例如样品不稳定,或客户迫切地需要测量结果时,实验室通过仔细分析,认为风险在可控范围内,则可以报告检测结果,但需明确说明检测结果的可靠性有所降低。

11.4 核查控制图质量

11.4.1 对控制图质量的核查内容主要涉及统计控制限和中心线。至少包括控制图中最近获得的50个

数据点,其中至少有25个点是新获得的。

- 11.4.2 对超出警戒线的结果进行计数,如果数量超过 11.1.2 的规定,则足以证明控制图中结果的分布情况已发生变化;
- 11.4.3 计算最近获得的 50 个结果的平均数,与之前的平均值(中心线)比较。
 - 注:直观且简略的比较方法:如果两者的差值超过 0.35s,则足以证明平均值已改变。

11.5 控制限和中心线评估和修改

11.5.1 控制限和中心线评估

不应频繁调整中心线和控制限,而应确保控制限和中心线长期保持稳定。正常情况下,控制限和中心线的评估周期建议为每年一次。若检测频率较低(如每月一次),则建议当质控样检测结果累计达到25个时,进行一次评估。

注: 若纳入评估程序的新增数据少于 25 个,则由此获得的评估结果不能提供足够的证据来表明控制限需要修改,同时在缺乏足够证据的情况下,控制限上下波动也会增加质量控制本身的风险。

11.5.2 控制限和中心线修改

按下列要求进行控制限和中心线的修改:

- a) 对于目标控制限,只有在客户要求的情况下,才能修改。
- b) 对于统计控制限,应通过评估决定是否修改。如果结果的分散性和平均值发生了变化,则通过统计学分析决定该变化是否显著。如果变化显著,且能合理解释变化的原因(例如:采用了新的质控样),此时应予以修改;如果不能合理解释变化的原因,应暂缓修改。
- c) 如果要修改中心线和控制限,即重新计算实验室内再现性标准偏差和平均值,应对前后的标准偏差和平均值进行 F 检验及 t 检验,以判断前后的参数是否发生变化。如果需要,应更新实验室分析质量的相关描述。
- 注:通常的置信概率为 95%,使用双侧 F 检验和 t 检验。本标准附录 B 详细阐明了检验过程。

11.6 记录

实验室应记录核查的实施情况。

11.7 控制图参数合并

- **11.7.1** 尽管本标准规定,用于首次建立控制图的数据累积个数不能低于 25 个。然而在实际工作中,最好累积一年且数据达到 50 个以上,才能反映实验室分析系统真实情况。
- 11.7.2 在控制图运用中应及时合并控制图的参数。GB/T 27407—2010 中 6.6 和 6.7 给出了参数更新的要求,附录 B 给出了相应的实例,实验室可参考。
- 11.7.3 参数合并方法:新累积的 25 个数据没超过行动限,可直接合并;或不管是否超过行动限,均按 照第 9 章的方法剔除统计离群值后,进行参数合并。
 - 注:如果实验室认为剔除统计离群值过于严格,可只剔除超过 $(\bar{x}\pm 4s)$ 的结果。

12 控制图中质量控制数据的其他用途

从控制图中所获得的信息不止是用于内部质量控制,不同种类控制图的数据还有其他用途。

12.1 评估方法的测量不确定度

多数情况下,系统效应和随机效应(标准偏差)能组合在一起,用于计算测量不确定度。

GB/T 32464-2015

注:实验室可参照北欧测试合作组织《化学实验室内部质量控制手册》中的介绍,运用该方法计算实验室内的测量不确定度。

如果控制图覆盖了整个测试过程(即包括了过滤、浓缩步骤等在内的样品前处理过程),则由此得出的测量不确定度真实地反映了实际情况。

12.2 对方法验证与确认的补充

通常情况下,某个方法被实验室采用前,必须通过完整的方法验证或确认。但是如果方法仅仅被稍微变动,或实验室采用的是标准方法,在这种情况下,方法被采用前可能只通过了部分验证,那么控制图中的有关数据可作为方法验证的补充信息。

如果绘制控制图的数据是通过检测 CRM 而得到的,那么通过比较平均值与参考值,可以得到方法偏倚的直接信息。即便是使用内部质控物质或购买的参考物质,也可以得到偏倚的粗略估计值。

通过计算标准偏差,所有类型的控制图都会提供分散性的有关信息(随机变化)。

12.3 方法比较

通过比较不同方法的控制图所展示的信息,获得这些方法的性能表现。当实验室正试图将所使用的分析方法从人工操作方法转变为自动分析的方法,或从标准方法转变为非标方法时,通过比较控制图,可得到极有价值的信息。如果在一段时间内,同时使用两种方法,很容易获得下列有关方法性能的信息:

- a) 分散性(源自标准偏差或极差);
- b) 偏倚(若使用了 CRM);
- c) 基质效应(干扰信息),如果进行了添加标准样品试验或使用了 CRM 基质;
- d) 耐用性,不同方法对检测条件的敏感程度。

12.4 人员比对或考核

和方法比较一样,控制图是实验室内员工培训和考核的有力工具。将员工在培训过程中获得的检测结果绘制成控制图,计算出偏移(系统效应)和标准偏差(分散性),并与其他员工的结果进行对比。此方法是实验室评判人员的操作能力满足相关要求的客观工具。

12.5 环境参数和类似参数的检查

当实验室内的环境参数(如实验室温度或冰箱温度)需要监测时,可将理想温度设定为中心线,允许值设定为行动限,绘制成控制图,进行监测。该控制图可直观地反映出对分析结果有影响的潜在趋势或预料之外的变化。同样,控制图也可用于检查分析天平或其他仪器的参数,不仅能准确判断监测值是否在允许范围内,还能发现其参数的潜在变化。

附录A

(资料性附录)

依据欧盟国家对检测废水中总氮的再现性要求确定实验室的 s m, (目标控制限确定示例)

A.1 依据规定确定使用的 s_{Rw}

假设实验室依据欧盟相关标准检测废水中总氮,污水中总氮的限量值是 10~mg/L。许多欧盟国家推荐在该限量水平下, s_{Rw} 应在 5%以内。

将上述要求转化为实验室结果的质量要求,即为当污水中总氮浓度接近限量值(10 mg/L)时,应确保测量不确定度在合理的情况下尽量小($\leq 5\%$)。

因此,实验室应依据此要求确定一个合理的质量控制要求。

经验表明,在大多数分析系统中,以某个点为分界线,测量不确定度随浓度的增大而增大;而低至某个点时,即使样品的浓度再降低,测量不确定度仍维持不变。因此质量要求通常包含两组值,一组是描述低浓度时,使用测量不确定度绝对值给出,一组是描述高浓度时,以相对测量不确定度给出。

具体到本例,污水中总氮含量小于 10 mg/L 时,测量结果的测量不确定度随着浓度的减小而减小, 当浓度低于 5 mg/L 时,测量不确定度不再减小,而是一个常量。

因此,实验室检测污水中总氮的质量要求应确定为,当总氮浓度为大于 5 mg/L,低于或等于 10 mg/L 时,测量结果能满足标准偏差在 5%以内的要求;当总氮浓度为小于或等于 5 mg/L 时, $s_{\rm Rw}=\frac{1}{2}\times10$ mg/L \times 5%=0.25 mg/L。

根据上述推算,在控制图使用中,对测量结果的 s_{Rw}要求为:

当质控样中总氮含量小于或等于 5 mg/L 时,用 $s_{Rw}(0.25 \text{ mg/L})$ 作为控制图的标准偏差 s;

当质控样中总氮含量大于 5 mg/L 时,应计算多次独立重复检测结果的标准偏差,将此 s 作为控制图的标准偏差,但不能超过 5%。

A.2 依据预期的使用目的确定 s_{Rw}

预期的使用目的与规定的使用目的不同,规定的使用目的如 A.1 所述,实验室依据欧盟检测废水中总氮的标准偏差要求,确认方法是否能满足要求即可。而预期的使用目的没有被规定,实验室应根据方法验证或确认所得到的性能指标值,说明采用该方法能满足哪类客户的要求。例如:废水的排放是否合格,往往通过测试排放的废水中的某些理化指标来监测,以确保废水质量不会超过法定限量值。相对于未受污染的河流或湖泊,这些废水中废物的浓度较高,因此,所要求的检出限也就相对较高;但其测量不确定度必须恰当,以保证在与限量值对比后可以做出正确的判定。

附 录 B (资料性附录)

控制图建立及运用示例

本示例选择普洱茶作为质控样,建立核查 ICP-AES 检测茶叶中 Cu 分析系统的控制图工具,并将建立的控制图运用到分析系统核查中。

按照实验室建立的《ICP-AES 检测茶叶中 Cu 标准操作程序》的要求,称取 0.5 g 左右的茶叶样品,经微波消解后,定容至 10 mL,使用 ICP-AES 在 327.4 nm 处检测。

B.1 方案设计及检测

B.1.1 质控样选择

实验室 SOP 中描述,使用 ICP-AES 检测茶叶中 Cu,能准确检测消解液中目标组分的浓度为 $0.05~\mu g/mL$ 。样品经过消解定容后,目标组分中含量被稀释,且稀释倍数应合理。据此,样品中目标组分的含量不能低于 0.5~mg/kg。本例中样品经过消解定容后,被稀释 20~e,所以样品中目标组分含量不能低于 1~mg/kg。同时 SOP 中规定,方法的校准直线工作范围为 $(0\sim2)\mu g/mL$ 。

基于上述两个方面的原因,本示例选择了实验室内部茶叶参考样品作为质控样,分别在低浓度、中等浓度和高浓度3个点核查分析系统稳定性。质控样Cu的含量参数如下:

质控样 A:16.35 mg/kg;

质控样 B:8.26 mg/kg;

质控样 C:0.99 mg/kg。

B.1.2 质控样检测安排

在实验室常规样品检测批的开始和结束处插入质控样。并在检测序列中插入空白、加标样。检测顺序为:

试剂空白——加标回收——质控样 A ——常规样品…——质控样 B ——常规样——质控样 C 重复 1、质控样 C 重复 2

按照上述检测顺序共检测 26 批次,累积得到每个质控样的 26 组数据。

B.1.3 数据收集及计算

检测结果用 SOP 规定的方法计算,质控样品的最终含量用每批检测中附带的回收率进行校正,最终得到的数据包括空白检测结果、回收率计算结果和质控样检测结果。此处略去详细的计算过程,直接给出最终结果,见表 B.1。

表 B.1 质控样品检测结果

批次	质控样 A/ (mg/kg)	质控样 B/ (mg/kg)	质控样 C ₁ / (mg/kg)	质控样 C₂/ (mg/kg)	回收率/%	空白/ (mg/kg)
1	14.91	8.18	0.81	0.82	112.13	0.14
2	15.23	8.77	0.93	0.98	102.18	0.31
3	15.42	7.99	1.03	1.07	117.39	0.43
4	15.45	8.28	0.98	1.00	107.59	0.29

质控样 A/ 质控样 B/ 质控样 C1/ 质控样 C2/ 空白/ 批次 回收率/% (mg/kg)(mg/kg) (mg/kg) (mg/kg) (mg/kg) 5 15.44 0.92 0.91 106.56 0.34 9.01 6 16.38 0.95 0.91 107.13 0.27 8.68 7 16.40 0.87 0.84 99.13 0.71 8.53 8 17.51 8.87 0.90 0.90 97.25 0.67 15.88 8.91 0.69 0.69 94.03 0.68 9 16.83 9.06 0.83 94.41 0.04 10 0.73 18.21 1.02 1.02 105.01 11 8.21 0.34 12 16.94 8.66 1.05 1.08 108.27 0.12 13 14.99 8.46 1.04 1.11 109.90 0.12 14 17.24 7.85 0.91 0.95 105.41 0.29 0.93 15 17.13 7.99 0.92 103.83 0.19 16 17.58 7.54 0.87 0.87 109.99 0.49 1.00 1.02 0.61 17 14.58 8.42 106.16 1.10 18 15.96 9.08 1.09 102.14 0.62 1.07 15.91 8.71 1.03 103.56 0.83 19 1.24 20 14.98 8.19 1.14 104.59 0.83 21 17.31 8.55 1.16 1.30 96.23 0.77 22 14.51 1.26 1.35 99.72 0.32 8.57 16.57 1.90 2.05 129.86 0.33 23 6.39 113.72 0.33 24 16.67 6.83 1.02 1.17 25 16.89 8.45 1.17 1.16 100.49 0.36 26 17.64 7.84 0.92 108.46 0.31 16.25 1.02 105.58 平均数 \bar{x} 8.31 1.05 0.41 标准偏差 s 1.05 0.25 7.61 0.23 0.64

表 B.1 (续)

B.2 数据检验

B.2.1 回收率检验

26 批检测的平均回收率为 105.58%,最大值 129.86%,最小值 97.25%,极差为 32.61%。使用方差分析 t 检验法检验平均回收率与 1 的差异。使用式(B.1)计算统计量 t。

$$t = \frac{|\bar{r} - 1|}{s/\sqrt{n}}$$
 (B.1)

式中:

 \bar{r} ——平均回收率;

s ——回收率的标准偏差;

n ——回收率数据累积次数。

本例中计算得到的 t=3.74

取置信概率为 95%, α =0.05,自由度 f=n-1=26-1=25,查双尾 t 分布表的临界值为 t_{0.95}(25)=2.06。

 $t > t_{0.95}(25)$,说明 26 批检测结果的回收率与 100%有显著性差异,检测结果需用回收率校正。本

GB/T 32464—2015

例中,虽然平均回收率很接近 100 %,但单批检测结果的回收率变化较大,所以在实际检测中,使用回收率校正检测结果是必要的。

B.2.2 正态性检验

经验表明,一般情况下,检测结果服从正态分布,此前没任何信息表明检测结果的分布偏离正态分布。因此,可使用 GB/T 4882—2001 中 8.3 提供的方法,使用爱泼斯-普利(Epps-Pulley)法检验结果的分布。

设有 n 个观测值: x_i ($i=1,2,3,\dots,n$)

平均值 \bar{x} 和方差 m_2 按式(B.2)和式(B.3)计算。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} x_j$$
 (B.2)

$$m_2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} (x_j - \bar{x})^2$$
 (B.3)

检验统计量 TEP按式(B.4)计算。

$$T_{EP} = 1 + \frac{n}{\sqrt{3}} + \frac{2}{n} \sum_{k=2}^{n} \sum_{j=1}^{k-1} \exp\left\{\frac{-(x_j - x_k)^2}{2m_2}\right\} - \sqrt{2} \sum_{j=1}^{n} \exp\left\{\frac{-(x_j - \bar{x}_j)^2}{4m_2}\right\} \quad \dots \quad (B.4.2)$$

检测结果的次序可以是升序的也可以是降序的,但一经选择就不能改变。本例中选择升序排列检测结果。

设定置信概率为 99%, $\alpha = 0.01$, n = 26, 查 GB/T 4882 - 2001 的表 12, 得到 T_{EP} 的分位数为 0.567。表 B.1 中 6 组数据的统计计算结果见表 B.2。

质控样	$\sum_{k=2}^{n} \sum_{j=1}^{k-1} \exp\left\{\frac{-(x_j - x_k)^2}{2m_2}\right\}$	$\sum_{j=1}^{n} \exp\left\{\frac{-(x_{j} - \bar{x})^{2}}{4m_{2}}\right\}$	$T_{ ext{EP}}$
质控样 A	188.97	21.36	0.34
质控样 B	202.17	21.96	0.51
质控样 C 重复 1	207.75	0.048	1.022
质控样 C 重复 2	208.36	0.063	0.938
回收率/%	820.70	55.70	0.37
空白	-199.81	0.051	0.343

表 B.2 6 组数据的正态性检验结果

表 B.2 中的结果表明,有 4 组数据都服从正态分布,此 4 组数据均可用于建立控制图。但质控样 C 不服从正态分布。可能是受到极端结果的影响。待经过离群值检验,剔除离群值以后再进行正态性检验。

B.2.3 离群值检验

依据 GB/T 4883—2008 的 8.3 中给出的 Dixon 检验法,检验各组数据中有无离群值。使用 Dixon 检验法检验离群值时,每一个样品的结果都要参与排序,本例按升序排列。检验双侧情形。样本数 n=26,使用式(B.5)和式(B.6)分别计算 D_n 和 D'_n 的值。

$$D_n = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3} \qquad \cdots$$
 (B.5)

$$D'_{n} = \frac{x_{3} - x_{1}}{x_{n-2} - x_{1}}$$
 (B.6)

统计计算结果见表 B.3。

表 B.3 6 组数据 Dixon 检验结果

参数	质控样 A	质控样 B	质控样 C 重复 1	质控样 C 重复 2	回收率/%	空白
D_n	0.19	0.013	0.674	0.614	0.371	0.085
D'_n	0.13	0.436	0.257	0.220	0.112	0.113

取置信概率 P=95%,显著水平 $\alpha=0.05$ 。数据个数为 26,查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3,得到临界值 $D'_{0.95}(26)=0.436$ 。

质控样 C 的重复 1 和重复 2, D_n > D'_{s,s} (26), 此两组数据的最大值为离群值。

对于检出的离群值,确定剔除水平 $\alpha = 0.01$,置信概率 P = 99%。查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3,得到临界值 $D'_{0.99}(26) = 0.509$ 。 $D'_{n} \otimes D'_{n} \otimes D'_{0.99}(26)$,故为歧离值。

本例对检测结果统计判断从严, 故剔除质控样 C 中的两个歧离值。

剔除歧离值后,对剩下的数据再做检验。重复 $1,D_n=0.222,D_n'=0.216$; 重复 $2,D_n=0.261,D_n'=0.246$ 。

取置信概率 P=95%, 显著水平 $\alpha=0.05$ 。数据个数为 25, 查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3,得到临界值 $D'_{0.95}(25)=0.44\%$

 D_n 及 $D'_n < D'_{0.95}$ (25),剩下的数据中没有离群值。

对删除岐离值后质控样 C 的结果再次进行正态性检验。结果见表 B.4。

表 B.4 质控样 C 剔除岐离值后正态性检验结果

质控样	$\sum_{k=2}^{n} \sum_{j=1}^{k-1} \exp\left\{\frac{-(x_j - x_k)^2}{2m_2}\right\}$	$\sum_{j=1}^{n} \exp\left\{\frac{-(x_{j} - \bar{x})^{2}}{4m_{2}}\right\}$	$T_{ m EP}$
质控样 C 重复 1	_	0.017	0.018
质控样 C 重复 2	_	0.024	0.072

同样地,设定置信概率为 99%, $\alpha = 0.01$, n = 25, 查 GB/T 4882 的表 12,得到 T_{EP} 的分位数为 0.584。计算结果表明,质控样 C 重复 1 重复 2 剩下的数据服从正态分布。

剔除离群值后的结果见表 B.5,其中无离群值,可以用于建立控制图。

表 B.5 质控样品检测结果

批次	质控样 A/	质控样 B/	质控样 C1/	质控样 C2/	质控样 C/	回收率/%	空白/
11.1人	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	四収平//0	(mg/kg)
1	14.91	8.18	0.81	0.82	0.82	112.13	0.14
2	15.23	8.77	0.93	0.98	0.96	102.18	0.31
3	15.42	7.99	1.03	1.07	1.05	117.39	0.43
4	15.45	8.28	0.98	1.00	0.99	107.59	0.29
5	15.44	9.01	0.92	0.91	0.92	106.56	0.34
6	16.38	8.68	0.95	0.91	0.93	107.13	0.27
7	16.40	8.53	0.87	0.84	0.86	99.13	0.71
8	17.51	8.87	0.90	0.90	0.90	97.25	0.67
9	15.88	8.91	0.69	0.69	0.69	94.03	0.68
10	16.83	9.06	0.73	0.83	0.78	94.41	0.04
11	18.21	8.21	1.02	1.02	1.02	105.01	0.34

质控样 A/ 质控样 B/ 质控样 C1/ 质控样 C2/ 质控样 C/ 空白/ 批次 回收率/% (mg/kg) (mg/kg) (mg/kg) (mg/kg) (mg/kg)(mg/kg)12 16.94 8.66 1.05 1.08 1.07 108.27 0.12 13 14.99 8.46 1.04 1.11 1.08 109.90 0.12 14 17.24 7.85 0.91 0.95 0.93 105.41 0.29 15 17.13 7.99 0.92 0.93 0.93 103.83 0.19 17.58 7.54 0.87 0.87 0.87 109.99 0.49 16 1714.58 8.42 1.00 1.02 1.01 106.16 0.61 18 15.96 9.08 1.09 1.10 1.10 102.14 0.62 1.07 19 15.91 8.71 1.03 1.05 103.56 0.83 20 14.98 8.19 1.14 1.24 1.19 104.59 0.83 21 17.31 8.55 1.16 1.30 1.23 96.23 0.77 22 14.51 8.57 1.35 1.30 99.72 0.32 1.26 23 16.57 6.39 1.02 1.17 1.10 129.86 0.33 16.67 1.16 113.72 24 6.83 1.17 1.16 0.33 25 16.89 8.45 0.93 0.92 0.92 100.49 0.36 26 17.64 7.84 108.46 0.31 平均数 \bar{x} 16.25 8.31 0.98 1.01 0.99 105.58 0.41

表 B.5 (续)

B.3 统计假设检验

标准偏差。

运用t 检验法和测量不确定度评定法,对通过 Dixon 检验剔除离群值后的检测结果进行检验。

0.16

0.13

B.3.1 正确度 t 检验

t 检验统计量计算式见式(B.7):

1.05

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s / \sqrt{n}}$$

0.14

7.61

0.23

式中:

t ——检验统计量;

x——质控样品在再现性条件下多次重复检测结果的平均值;

μ----质控样的接受参考值;

s ——再现性条件下重复检测结果的标准偏差;

0.64

n----重复检测次数。

取置信概率为 95%, $\alpha=0.05$, 或 99%, $\alpha=0.01$, 自由度 f=n-1, f=25 或 24。查 t 分布表,得 $t_{0.95}(25)=2.056$, $t_{0.95}(24)=2.06$, $t_{0.99}(25)=2.787$, $t_{0.99}(24)=2.797$ 。

各组数据的统计量 t 见表 B.6。

表 B.6 t 检验结果

重复	质控样 A	质控样 B	质控样 C 重复 1	质控样 C 重复 2
平均数	16.25	8.31	0.98	0.98
标准偏差	1.05	0.65	0.13	0.14
f	25	25	24	24

表 B.6 (续)

重复	质控样 A	质控样 B	质控样 C 重复 1	质控样 C 重复 2
μ	16.35	8.26	0.99	0.99
t	0.87	1.51	0.491	0.332

检验结果表明,四组质控样的检测结果与接受参考值无显著性差异,说明系统正确度可靠。

B.3.2 方差齐性检验

质控样 C 重复 1 和重复 2 的方差来自同一总体,理论上两者应该相等。用式 (B.8) 计算 F 检验的统计量。

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$
 (B.8)

式中:

 $F \longrightarrow F$ 检验统计量;

 s_1^2 ——较大的方差;

 s_2^2 ——较小的方差。

质控样 C 重复 1 和重复 2 的方差: $s_2^2 = 0.018$ 、 $s_1^2 = 0.019$ 。

F = 1.06

取置信概率为 95%, $\alpha = 0.05$, 自由度都为 24。

查本标准附录 D 表 D.2,得临界值 $F_{0.95}(24,24)=2.27$ 。

 $F < F_{0.95}(24,24)$,两组数据的方差无显著性差异。

B.3.3 成对观测值差异的检验

依据 GB/T 3361 规定的方法,对质控件 C 的两对数据进行比较。 参数及统计量计算如下:

差值的标准偏差

估计总体标准偏差

$$d_i = \sum_{i=1}^{n} (x_i - y_i)$$
 (B.9)

$$\overline{d} = \sum_{i=1}^{n} (x_i - y_i)/n \qquad \qquad \cdots$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (d_i - \bar{d})^2}{n-1}}$$
(B.11)

$$\hat{\sigma}_d = s \qquad \qquad \cdots \cdots (B.12)$$

$$A = \lfloor t_{1-a}(\nu) / \sqrt{n} \rfloor \hat{\sigma}_d \qquad \qquad \dots$$
 (B.13)

式中:

 d_i ——两组数据第 i 次检测的差值;

 x_i ——第一组数据的第 i 次检测结果, $i=1,2,3,\dots,n$;

 v_i ——第二组数据的第 i 次检测结果;

n ——检测次数;

 \bar{d} ——差值的平均值;

s ——差值的标准偏差;

 $\hat{\sigma}_d$ ——总体标准偏差;

A ——统计量。

GB/T 32464-2015

取置信概率为 99%, α =0.01,或取置信概率为 95%, α =0.05,自由度 f_1 = f_2 =n-1=25-1=24, 查 GB/T 3361—1982 中表 1 得到[$t_{0.99}$ (24)/ $\sqrt{25}$]=0.559,[$t_{0.95}$ (24)/ $\sqrt{25}$]=0.413。

通过计算 $\bar{d}=-0.025$,取 $d_0=0$,若 $|\bar{d}-d_0| \leq A$,则两组数据之间无显著性差异,反之两组数据之间有显著性差异。

质控样 C 平均差 $\bar{d} = -0.025$, 标准偏差 $s(\hat{\sigma}_d) = 0.054$, $A_{0.99} = 0.030$, $A_{0.95} = 0.022$, $|\bar{d} - d_0| = 0.025$ 。

 $|\bar{d}-d_0| < A_{0.99}$, $|\bar{d}-d_0| > A_{0.95}$ 。由于检测中不可控因素不能穷尽,故取置信概率为 99%, $\alpha = 0.01$ 的结果较为稳妥,可以认为两组数据无显著性差异。

B.4 控制图

B.4.1 X 控制图

B.4.1.1 使用统计控制限,计算各组样品的平均值 \bar{x} 和标准偏差 s.

行动限:UAL= $\bar{x}+3s$;LAL= $\bar{x}-3s$ 。

警戒限:UWL= $\bar{x}+2s$;LWL= $\bar{x}-2s$ 。

各组控制图的参数计算结果见表 B.7。

表 B.7 各组控制图的参数

			6 9 1		
参数	质控样 A	质控样 B	质控样 C 平均值	回收率/%	空白
\bar{x}	16.25	8.31	0.99	105.58	0.41
S	1.05	0.64	0.14	7.61	0.23
2 s	2.10	1.28	0.28	15.22	0.46
3 s	3.15	1.92	0.42	22.83	0.69
LWL	14.14	7.02	0.71	90.36	-0.046
UWL	18.36	9.59	1.28	120.8	0.87
LAL	13.09	6.38	0.56	82.75	-0.27
UAL	19.41	10.23	1.42	128.41	1.10

各组检验结果的 X 控制图见图 B.1~图 B.6。

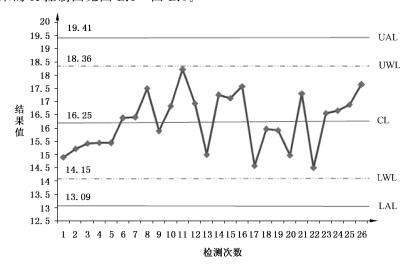


图 B.1 质量控制样 A 的 X 控制图

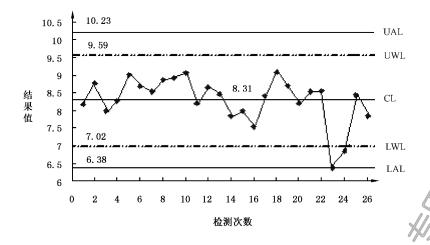


图 B.2 质量控制样 B 的 X 控制图

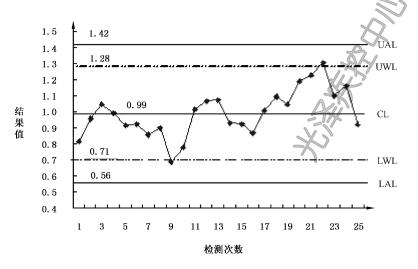


图 B.3 质量控制样 C 的 X 控制图

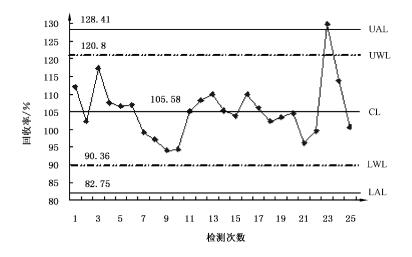


图 B.4 回收率的 X 控制图

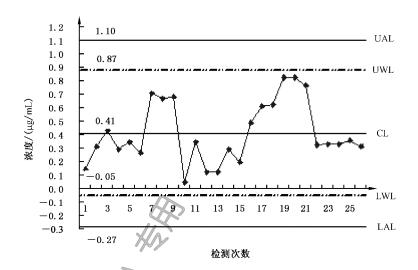


图 B.5 空白的 X 控制图

B.4.1.2 回收率控制图(图 B.4)的第 23 点超出行动限以外,按照本标准 11.1 的准则,系统处于失控状态。但是,使用 ICP-AES 检测金属组分,存在回收率变动幅度较大的现象,不能据此得出系统失控的结论。同时按照本标准 11.7.3 的建议,只剔除超过 CL+4s 的数据。图 B.4 的第 23 点的数据(129.86) < (CL+4s),所以保留此数据。

总结:上述控制图可用于日常监控活动。

B.4.2 I图

B.3.1 中正确度检验的结果说明实验室检测结果的平均值与质控样的接受参考值没有显著性差异,现有的差异是随机因素影响所致。所以可以用这些数据建立 I 图,用于监控实验室的偏倚。

B.4.2.1 质控样品数据预处理

若所有质控样品的测试结果来自具有相同 RQV 的一批或多批核查物料,或所有水平下分析系统的精密度等同,则用下式进行预处理。

$$I_i = Y_i - RQV$$
 (B.14)

式中:

 Y_i ——质控样品的测试结果;

RQV ——质控样品的接受参考值。

B.4.2.2 中心线计算

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_i}{n} \qquad \qquad \cdots$$

式中:

 \bar{I} ——预处理结果的平均值;

n ——检测次数。

B.4.2.3 添加行动限

警戒线:上警戒限 UWL= $\bar{I}+2s$;下警戒限 LWL= $\bar{I}-2s$ 。 行动限:上行动限 UAL= $\bar{I}+3s$;下行动限 LAL= $\bar{I}-3s$ 。

本例使用质控样 A、质控样 B 和质控样 C 的平均值建立 I 图,参数见表 B.8,图 B.6~图 B.8。

表 B.8 I图的参数

参数	质控样 A	质控样 B	质控样 C 平均值
I	-0.1	0.05	0.0034
S	1.053	0.64	0.14
2 <i>s</i>	2.106	1.28	0.29
3s	3.159	1.93	0.43
LWL	-2.206	1.97	-0.28
UWL	2.006	-1.88	0.29
LAL	-3.259	1.33	-0.43
UAL	3.059	-1.24	0.43

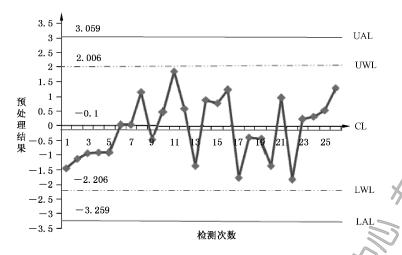


图 B.6 质控样 A 的 I 图

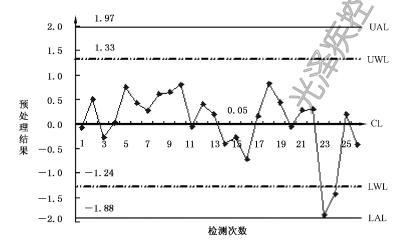


图 B.7 质控样 B 的 I 图

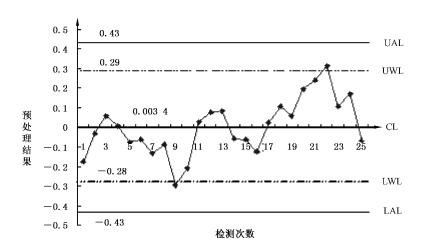


图 B.8 质控样 C 的 I 图

图 B.6~图 B.8 为累积检测结果平均值减去接受参考值的之后的结果,所制作的控制图性质与X 控制图一致。所以控制图的检查与 X 控制图一致。这 3 张控制图可以用作日常监控实验室的偏倚。

B.4.3 极差控制图

B.4.3.1 重复检测结果的极差(R)控制图

利用质控样 C 的重复检测结果之差作为极差,计算之后制作控制图,用于监控实验室的重复性误差。

式中:

 R_i ——两次重复检测的极差;

 x_i ——重复 1 的检测结果;

x'i——重复2的检测结果。

平均极差 \bar{R} 的计算见式(B.18):

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^{n} |x_i - x_i'|}{n} \qquad \qquad \dots$$
 (B.18)

式中:

 $|x_i - x_i'|$ ——同式(B.17)的含义;

i ——质控样第 i 次检测结果, $i=1,2,\dots,n$;

n ——质控样累积检测总次数。

查本标准附录 D 的表 D.3, 当重复次数等于 2 时:

标准偏差 $s = \overline{R}/1.128$; 中心线 CL=1.128s, 警戒限 WL=2.833s, 行动限 AL=3.686s。

各项参数见表 B.9,控制图见图 B.9。

表 B.9 极差控制图的参数

参数	CL	S	WL	AL	UAL	UWL
数值	0.04	0.036	0.10	0.13	0.17	0.14

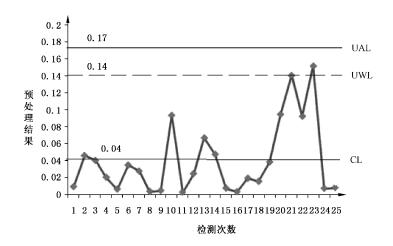


图 B.9 质控样 C 的极差控制图

按照 11.1 的原则,检查极差控制图,没有失控和系统变化。建立的控制图可用于系统重复性监控。

B.4.3.2 移动极差(MR)控制图

利用质控样 A 和质控样 B 的累积数据建立移动极差控制图。参数计算方法见式(B.19)和式(B.20):

$$MR_{i} = |x_{i} - x_{i-1}|$$
 (B.19)
$$\overline{MR} = \frac{\sum |x_{i} - x_{i-1}|}{n-1}$$
 (B.20)

式中:

MR, ——移动极差;

 x_i ——第 i 次检测结果, $i=1,2,\dots,n$;

 x_{i-1} ——第 i-1 次检测结果;

n ——检测次数。

MR 图的警戒限和行动限计算见 8.3, 重复检测次数为 2。参数见表 B.10, 控制图见图 B.10 和图 B.11。

表 B.10 移动极差控制图的参数

参数	质控样 A					质控样 B				
	MR	S	CL	WL	AL	MR	S	CL	WL	AL
数值	1.02	0.90	1.02	2.56	3.33	0.55	0.49	0.55	1.38	1.80

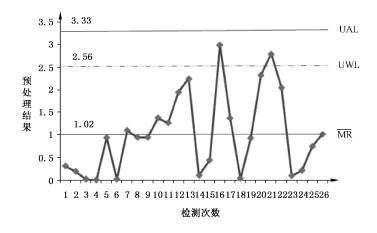


图 B.10 质控样 A 的移动极差控制图

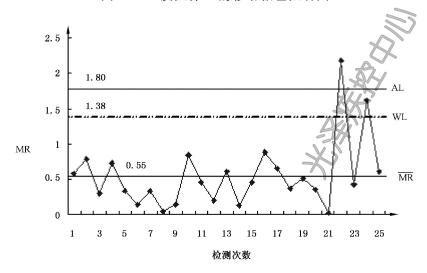


图 B.11 质控样 B 的移动极差控制图

讨论:图 B.11 的第 22 点超出了行动限,系统在第 22 次检测出现了最大值,第 23 次检测出现了最小值,说明这段时间系统发生了较大的波动,实验室未能查找到引起波动的原因。按照本标准 11.1 的准则,这个数据应该剔除。然而在该点的绝对值(2.17)尚未超过 4 $\overline{MR}(2.20)$,所以保留数据。

上述2张控制图可用于控制结果的再现性。

B.4.4 EWMA 叠加

叠加在 X 控制图上的 EWMA 趋势线是每个 EWMA 的现结果和前结果的加权平均,而权重随着读数的增加而呈指数级下降。较之分析系统的精密度,平均值的漂移要小得多。通常情况下,叠加在 X 控制图上的 EWMA 能提高平均值检测的灵敏性。

系列 EWMA, 值计算见式(B.21):

 $EWMA_1 = x_1$

$$EWMA_i = (1 - \lambda)x_{i-1} + \lambda x_i \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (B.21)$$

 λ 一般取值在 $0.2 \sim 0.4$,本例中取 $\lambda = 0.4$ 。

EWMA 图的控制限计算见式(B.22)和式(B.23):

$$UAL_{\lambda} = \bar{x} + 3s_{\text{IP}} \sqrt{\frac{\lambda}{2 - \lambda}} \qquad \qquad \cdots \qquad (B.22)$$

$$LAL_{\lambda} = \bar{x} - 3s_{\text{IP}} \sqrt{\frac{\lambda}{2 - \lambda}} \qquad \qquad \cdots$$

各组数据叠加在 X 控制图上之后的控制图见图 B.12 和图 B.13。

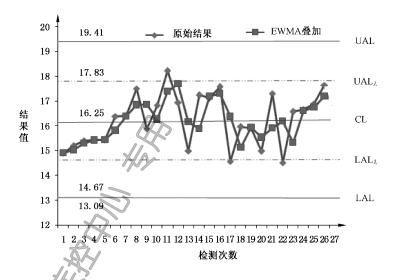


图 B.12 质控样 A 的 EWMA 叠加

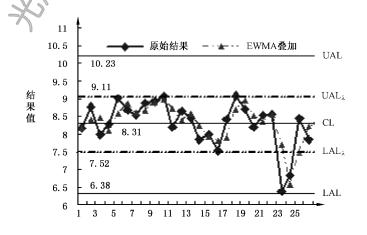


图 B.13 质控样 B 的 EWMA 叠加

讨论:图 B.13 中的第 24 点超过了 EWMA 叠加控制限 LAL_{λ} 。但相应 X 控制图上没出现失控现象。这说明结果的平均值可能出现变化,实验室应查找原因。

B.5 分析系统核查

使用质控物质,按 B.1.2 规定的检测程序检验质控样。将每次检测的结果标在前面建立的控制图上,累计数据。累计数数据达到 26 个以后,合并参数及控制图。

B.5.1 X 控制图

X 控制图监控系统的结果见图 B.14~图 B.18。

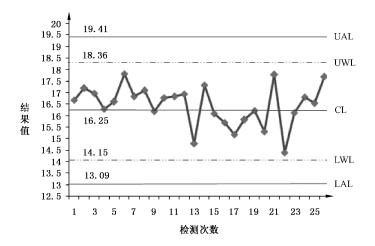


图 B.14 质控样 A 的 X 控制图监控分析系统的结果

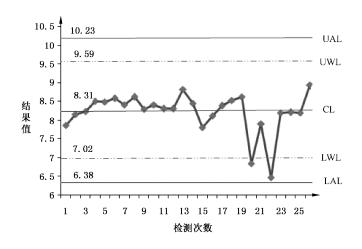


图 B.15 质控样 B 的 X 控制图监控分析系统的结果

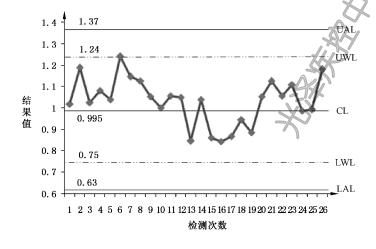


图 B.16 质控样 C 平均值 X 控制图监控系统的结果

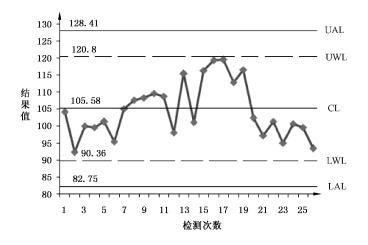


图 B.17 回收率 X 控制图监控系统的结果

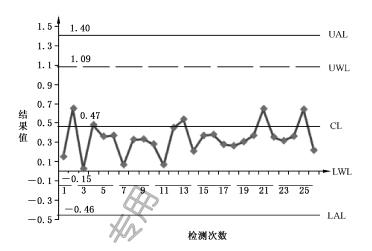


图 B.18 空白 X 控制图监控系统的结果

X 控制图对系统进行了 26 批次监控。结果表明,实验室在检测过程中,系统表现出了良好的稳定性。实验室的系统误差和随机误差均在可控范围内。

B.5.2 I图

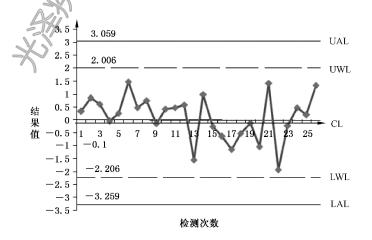


图 B.19 质控样 A 的 I 图监控系统的结果

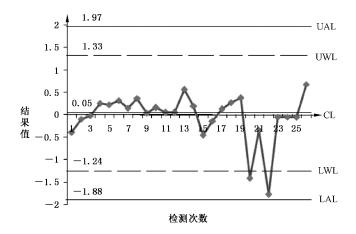


图 B.20 质控样 B的 I 图监控系统的结果

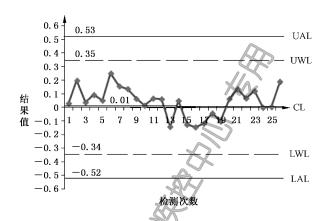


图 B.21 质控样 C 平均值 I 图监控系统的结果

图 B.19~图 B.21 是质控样 A、质控样 B、质控样 C 的均值,对 26 批检测结果的监控。结果表明,实验室的系统误差(偏倚)处于可控而且稳定。

B.5.3 极差控制图

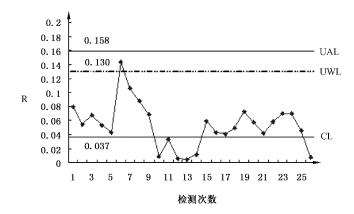


图 B.22 质控样 C 均值 R 图监控系统的结果

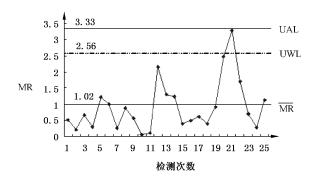


图 B.23 质控样 A MR 图监控系统的结果

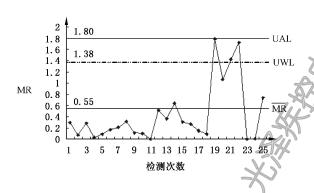


图 B.24 质控样 B MR 图监控系统的结果

图 B.22 为质控样 C 在重复性检测条件下的监控结果,表明系统的重复性满足要求且持续稳定;图 B.23 和图 B.24 是对系统再现性的监控,表明系统再现性满足要求且稳定。但图 B.24 中第 22 点超出了 UWL,按本标准 11.1 的准则判断,系统出现异常。经过查找原因,第 22 点回收率过高,校正后导致结果偏低,第 22 点成为结果系列中的最低值。其后对回收率控制做了改进,系统恢复正常。

B.5.4 EWMA 叠加

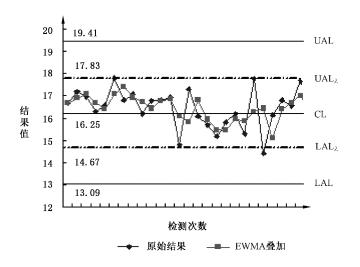


图 B.25 质控样 A EWMA 叠加图监控系统的结果

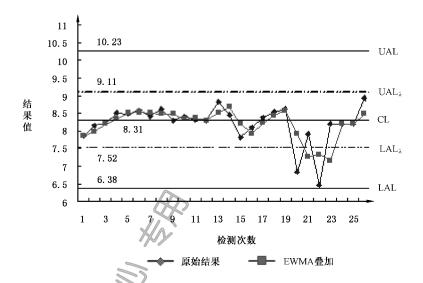


图 B.26 质控样 B EWMA 叠加图监控系统的结果

质控样 A 表现了良好的结果,所有的 EWMA 数据都在控制范围内,说明平均值可靠且稳定。而质控样 B 与图 B.24 一样,由于第 22 点低值的影响,导致第 21 个点~第 23 个点超出了范围。原因是受到高回收率的影响,消除此原因后,系统恢复了正常。

B.6 参数合并

B.6.1 监控数据汇总

将质控样的 26 次监控结果以及回收率、空白的监控结果汇总在表 B.11 中。

表 B.11 26 次监控结果

单位为毫克每千克

序号 质控	质控样 A	质控样 B		质控样 C	回收录 /0/	A 1-1	
	□ 灰牡件 A		重复1	重复 2	平均值	回收率/%	空白
1	16.68	7.86	1.06	0.98	1.02	104.10	0.15
2	17.19	8.16	1.22	1.16	1.19	92.34	0.65
3	16.97	8.24	1.06	0.99	1.03	100.03	0.03
4	16.30	8.52	1.05	1.11	1.08	99.70	0.48
5	16.60	8.49	1.02	1.06	1.04	101.28	0.36
6	17.83	8.58	1.17	1.31	1.24	95.52	0.37
7	16.83	8.41	1.09	1.20	1.15	105.06	0.07
8	17.10	8.62	1.08	1.17	1.13	107.66	0.33
9	16.20	8.30	1.02	1.09	1.05	108.30	0.33
10	16.78	8.42	1.00	1.01	1.00	109.67	0.28
11	16.84	8.31	1.04	1.07	1.06	108.80	0.07
12	16.95	8.31	1.05	1.05	1.05	98.14	0.45
13	14.79	8.82	0.84	0.85	0.85	115.44	0.54
14	17.33	8.45	1.03	1.04	1.04	101.15	0.21
15	16.10	7.81	0.83	0.89	0.86	116.34	0.37
16	15.70	8.12	0.82	0.87	0.84	119.30	0.38
17	15.20	8.39	0.85	0.89	0.87	119.54	0.28
18	15.82	8.54	0.92	0.97	0.95	112.85	0.26
19	16.23	8.64	0.85	0.92	0.89	116.65	0.31

表 B.11 (续)

单位为毫克每千克

序号	质控样 A	质控样 B		质控样 C		回收率/%	空白	
17. 分	灰拴杆 A	灰狂件 D	重复 1	重复 2	平均值	四収华//0	<u> </u>	
20	15.31	6.85	1.08	1.02	1.05	102.39	0.37	
21	17.78	7.91	1.15	1.10	1.12	97.23	0.65	
22	14.41	6.48	1.09	1.03	1.06	101.33	0.35	
23	16.13	8.20	1.14	1.08	1.11	95.02	0.32	
24	16.82	8.21	1.02	0.95	0.99	100.77	0.36	
25	16.54	8.20	1.02	0.97	0.99	99.71	0.64	
26	17.69	8.94	1.18	1.18	1.18	93.49	0.22	
\bar{x}	16.47	8.22	1.03	1.04	1.03	104.69	0.34	
S	0.88	0.53	0.11	0.11	0.11	8.10	0.17	

B.6.2 正态性检验

从控制图监控系统的结果看,表 B.11 中的数据是服从正态分布的。但为了严谨起见,仍按GB/T 4882—2001 中 8.3 的要求,使用爱泼斯-普利(Epps-Pulley)法检验结果的分布。结果见表 B.12。

设定置信概率为 99%, $\alpha = 0.01$, n = 26, 查 GB/T 4882 - 2001 的表 12, 得到 $T_{\rm EP}$ 的分位数为 0.567。表 B.12 的结果表明,这些数据服从正态分布。

表 B.12 监控过程中获得的 6 组数据正态性检验结果

质控样	$\sum_{k=2}^{n} \sum_{j=1}^{k-1} \exp\left\{ \frac{-(x_j - x_k)^2}{2m_2} \right\}$	$\sum_{j=1}^{n} \exp\left\{\frac{-(x_j - \bar{x})^2}{4m_2}\right\}$	$T_{\it EP}$
质控样 A	188.97	21.36	0.34
质控样 B	202.17	21.96	0.51
质控样 C 重复 1	207.75	22.42	0.28
质控样 C 重复 2	208.36	22.32	0.47
回收率/%	820.70	55.70	0.37
空白	-199.81	0.093	0.51

B.6.3 离群值检验

依据 GB/T 4883—2008 中 8.3 给出的 Dixon 检验法,检验各组数据中有无离群值。 每组数据均按升序排列,用于进行 Dixon 检验,排序后的结果见表 B.13。

表 B.13 26 次监控结果

单位为毫克每千克

序号	质控样 A	质控样 B		质控样 C	回收率/%	空白	
	万夕		重复1	重复 2	平均值	四収华/ 70	<u> </u>
1	14.41	6.48	0.82	0.85	0.84	92.34	0.03
2	14.79	6.85	0.83	0.87	0.85	93.49	0.07
3	15.20	7.81	0.84	0.89	0.86	95.02	0.07
4	15.31	7.86	0.85	0.89	0.87	95.52	0.15
5	15.70	7.91	0.85	0.92	0.89	97.23	0.21

表 B.13 (续)

单位为毫克每千克

D P	氏校兴 A	氏校兴 D		质控样 C		回体索/0/	A 4
序号	质控样 A	质控样 B	重复 1	重复 2	平均值	回收率/%	空白
6	15.82	8.12	0.92	0.95	0.95	98.14	0.22
7	16.10	8.16	1.00	0.97	0.99	99.70	0.26
8	16.13	8.20	1.02	0.97	0.99	99.71	0.28
9	16.20	8.20	1.02	0.98	1.00	100.03	0.28
10	16.23	8.21	1.02	0.99	1.02	100.77	0.31
11	16.30	8.24	1.02	1.01	1.03	101.15	0.32
12	16.54	8.30	1.03	1.02	1.04	101.28	0.33
13	16.60	8.31	1.04	1.03	1.04	101.33	0.33
14	16.68	8.31	1.05	1.04	1.05	102.39	0.35
15	16.78	8.39	1.05	1.05	1.05	104.10	0.36
16	16.82	8.41	1.06	1.06	1.05	105.06	0.36
17	16.83	8.42	1.06	1.07	1.06	107.66	0.37
18	16.84	8.45	1.08	1.08	1.06	108.30	0.37
19	16.95	8.49	1.08	1.09	1.08	108.80	0.37
20	16.97	8.52	1.09	1.10	1.11	109.67	0.38
21	17.10	8.54	1.09	1.11	1.12	112.85	0.45
22	17.19	8.58	1.14	1.16	1.13	115.44	0.48
23	17.33	8.62	1.15	1.17	1.15	116.34	0.54
24	17.69	8.64	1.17	1.18	1.18	116.65	0.64
25	17.78	8.82	1.18	1.20	1.19	119.30	0.65
26	17.83	8.94	1.22	1.31	1.24	119.54	0.65
\bar{x}	16.47	8.22	1.03	1.04	1.03	104.69	0.34
s	0.88	0.53	0.11	0.11	0.11	8.10	0.17

统计计算结果见表 B.14。

表 B.14 对监控过程中获得的 6 组数据进行 Dixon 检验的结果

参数	质控样 A 质控样 B	质控样 C 重复 1	质控样 C 重复 2	回收率/%	空白
D_n	0.054 0.268	0.128	0.304	0.118	0.015
D'_n	0.239 0.615	0.062	0.126	0.110	0.068

取置信概率 P=95%,显著水平 $\alpha=0.05$ 。数据个数为 26,查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3′,得到临界值 $D'_{0.95}(26)=0.436$ 。

表 B.14 中,质控样 B: $D_n < D'_n > D'_{0.95}(26)$,其中第 22 次检测结果为离群值。对于检出的离群值,确定剔除水平 $\alpha=0.01$,置信概率 P=99%。查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3′,得到临界值 $D'_{0.99}(26)=0.509$ 。 $D_n < D'_n > D'_{0.99}(26)$,故为统计离群值,应予以剔除。

剔除统计离群值后,对剩下的数据再做检验。 $D_n = 0.283, D'_n = 0.569$ 。

取置信概率 P=95%,显著水平 $\alpha=0.05$ 。数据个数为 25,查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3′,得到临界值 $D'_{0.95}(25)=0.406$ 。 $D_n < D'_n > D'_{0.95}(25)$,质控样 B 的第 20 次检测数据为离群值。

对于检出的离群值,确定剔除水平 $\alpha=0.01$,置信概率 P=99%。查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3′,得到临界值 $D'_{0.99}(25)=0.489$ 。

 $D_n < D'_n > D'_{0.99}$ (25),故为统计离群值,应予以剔除。

对剩下的数据再做检验: $D_n = 0.268, D'_n = 0.122$ 。

取置信概率 P=95%,显著水平 $\alpha=0.05$ 。数据个数为 24,查 GB/T 4883—2008 附录 A 中表 A.3′,得到临界值 $D'_{0.95}(24)=0.413$ 。 D_n 和 D'_n 均< $D'_{0.95}(24)$,质控样 B 剩下的 24 个数据中已无离群值。

其他 5 组数据,所有的 D_n 及 D'_n 均 $< D'_{0.95}$ (26),无离群值。

剔除统计离群值后的结果见表 B.15。

表 B.15 剔除统计离群值后的监控结果

È II	质控样 A/	质控样 B/	质	控样 C/(mg/k	g)		空白/
序号	(mg/kg)	(mg/kg)	重复 1	重复 2	平均值	回收率/%	(μg/mL)
1	16.68	7.86	1.06	0.98	1.02	104.10	0.15
2	17.19	8.16	1.22	1.16	1.19	92.34	0.65
3	16.97	8.24	1.06	0.99	1.03	100.03	0.03
4	16.30	8.52	1.05	1.11	1.08	99.70	0.48
5	16.60	8.49	1.02	1.06	1.04	101.28	0.36
6	17.83	8.58	1.17	1.31	1.24	95.52	0.37
7	16.83	8.41	1.09	1.20	1.15	105.06	0.07
8	17.10	8.62	1.08	1.17	1.13	107.66	0.33
9	16.20	8.30	1.02	1.09	1.05	108.30	0.33
10	16.78	8.42	1.00	1.01	1.00	109.67	0.28
11	16.84	8.31	1.04	1.07	1.06	108.80	0.07
12	16.95	8.31	1.05	1,05	1.05	98.14	0.45
13	14.79	8.82	0.84	0.85	0.85	115.44	0.54
14	17.33	8.45	1.03	1.04	1.04	101.15	0.21
15	16.10	7.81	0.83	0.89	0.86	116.34	0.37
16	15.70	8.12	0.82	0.87	0.84	119.30	0.38
17	15.20	8.39	0.85	0.89	0.87	119.54	0.28
18	15.82	8.54	0.92	0.97	0.95	112.85	0.26
19	16.23	8.64	0.85	0.92	0.89	116.65	0.31
20	15.31	_	1.08	1.02	1.05	102.39	0.37
21	17.78	7.91	1.15	1.10	1.12	97.23	0.65
22	14.41	_	1.09	1.03	1.06	101.33	0.35
23	16.13	8.20	1.14	1.08	1.11	95.02	0.32
24	16.82	8.21	1.02	0.95	0.99	100.77	0.36
25	16.54	8.20	1.02	0.97	0.99	99.71	0.64
26	17.69	8.94	1.18	1.18	1.18	93.49	0.22
\bar{x}	16.47	8.35	1.03	1.04	1.03	104.69	0.34
s	0.88	0.28	0.11	0.11	0.11	8.10	0.17

B.6.4 成对观测值差异的 t 检验

依据 GB/T 3361 规定的方法,将表 B.11 中的数据分别与表 B.1 的数据进行比较。结果见表 B.16。

参数	质控样 A	质控样 B	质控样平均值	回收率/%	空白
N	26	26	25	26	26
$ \overline{d}-d_0 $	0.214 8	0.086 9	0.030 7	0.897 3	0.131 0
$\hat{\sigma}_d(s)$	0.907 0	0.796 1	0.201 7	12.223 7	0.388 8
A	0.366 4	0.321 6	0.083 3	4.938 4	0.157 1

表 B.16 成对观测值差异的 t 检验结果

取置信概率为 95%, α =0.05,自由度 f_1 = f_2 =n-1=26-1=25,或者 f_1 = f_2 =n-1=25-1=24,查 GB/T 3361—1982 表 1 得到 n=24 时, $\lfloor t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n} \rfloor$ =0.413。n=25 时, $\lfloor t_{1-\alpha}(\nu)/\sqrt{n} \rfloor$ =0.404。

取 d_0 =0,表 B.16 中,6 组数据的 $|\bar{d}-d_0|$ 均<A,两组数据之间无显著性差异。 说明:还可以进行两样品均值差异的 t 检验,这里不详述。

B.6.5 方差齐性检验

与 B.3.2 相同,采用 F(方差齐性)检验对两次累积的数据的方差进行检验

各组质控样的方差均来自同一总体,理论上两者应该相等。用 B.3.2 中式(8)计算 F 检验的统计量。取置信概率为 95%, $\alpha=0.05$, 自由度都分别为为 24, 24, 25, 25.

查本标准附录 D 表 D.2,得临界值 $F_{0.95}(24,24) = 2.27$, $F_{0.95}(25,25) = 2.23$ 。结果见表 B.17。 $F < F_{0.95}(24,24)$, $F < F_{0.95}(25,25)$,两组数据的方差无显著性差异。

参数	质控样 A	质控样 B	质控样 C 平均数	回收率/%	空白
x_1	16.25	8.31	0.99	105.58	0.41
x_2	16.47	8.22	1.03	104.69	0.34
s ₁	1.05	0.64	0.14	7.61	0.23
S 2	0.88	0.53	0.11	8.10	0.17
s 2	1.11	0.41	0.02	57.91	0.05
S 2/2	0.77	0.28	0.01	65.62	0.03
F	1.45	1.45	1.78	1.13	1.89

表 B.17 前后两组数据的方差齐性检验结果

B.6.6 参数合并

B.6.6.1 标准偏差 s_c 的合并按式(B.24)进行,用 s_c 计算新的控制限。

$$s_{c} = \sqrt{\frac{(n_{1} - 1)s_{1}^{2} + (n_{2} - 1)s_{2}^{2}}{n_{1} + n_{2} - 2}}$$
 (B.24)

B.6.6.2 移动极差合并计算按式(B.25)如下:

$$\overline{MR}_{c} = \sqrt{\frac{(n_{1} - 1) \overline{MR}_{1}^{2} + (n_{2} - 1) \overline{MR}_{2}^{2}}{n_{1} + n_{2} - 2}} \quad \text{(B.25)}$$

B.6.6.3 平均数 \bar{x}_c 的合并计算按式(B.26)如下:

$$\bar{x}_c = \frac{n_1 \bar{x}_1 + n_2 \bar{x}_2}{n_1 + n_2}$$
 (B.26)

平均值和标准偏差合并后的参数见表 B.18。

表 B.18 两批数据合并后的平均数和标准偏差

参数	质控样 A/	质控样 B/	质	控样 C/(mg/k	g)	回收率/%	空白/
多奴	(mg/kg)	(mg/kg)	重复 1	重复 2	平均值	四収率/ 70	(μg/mL)
\bar{x}_1	16.25	8.31	0.98	1.01	0.99	105.58	0.41
s ₁	1.05	0.64	0.13	0.16	0.14	7.61	0.23
n_1	26	26	25	25	25	26	26
\bar{x}_2	16.47	8.35	1.03	1.04	1.03	104.69	0.34
S 2	0.88	0.28	0.11	0.11	0.11	8.10	0.17
n_{2}	26	24	26	26	26	26	26
\bar{x}_{c}	16.36	8.33	1.00	1.02	1.01	105.13	0.38
S _C	0.97	0.50	0.12	0.14	0.13	7.86	0.20

B.6.6.4 极差合并后的参数见表 B.19。

表 B.19 合并后的极差

单位为毫克每千克

		2 1	_/						
	参数	\bar{x}_1	\overline{MR}_1	n_1	\bar{x}_2	\overline{MR}_2	n_2	$ar{x}_{\mathfrak{c}}$	$\overline{\mathrm{MR}}_{\mathrm{c}}$
	质控样 A	16.25	1.02	26	16.47	0.97	26	16.36	1.00
	质控样 B	8.31	0.55	26	8.35	0.25	24	8.33	0.43
),	质控样 C 平均值 [◦]	0.99	0.04	25	1.03	0.05	26	1.02	0.05

B.6.6.5 参数合并后的控制限 X 控制图的参数见表 B.20。

表 B.20 合并后的 X 控制图参数

参数	质控样 A/(mg/kg)	质控样 B/(mg/kg)	质控样 C 平均值/(mg/kg)	回收率/%	空自/(μg/mL)
\bar{x}_{c}	16.36	8.33	1.01	105.13	0.38
S	0.97	0.50	0.13	7.86	0.20
WL	1.94	1.00	0.25	15.72	0.40
AL	2.91	1.51	0.38	23.58	0.60
LWL	14.42	7.33	0.76	89.41	-0.02
UWL	18.30	9.33	1.26	120.85	0.78
LAL	13.45	6.82	0.63	81.55	-0.22
UAL	19.27	9.84	1.39	128.71	0.98

Ī图的参数见表 B.21。

表 B.21 Ī图合并后的参数

单位为毫克每千克

质控样	Ī	S	WL	AL	LWL	UWL	LAL	UAL
A	0.01	0.97	1.94	2.91	-1.93	1.95	-2.90	2.92
В	0.07	0.50	1.00	1.51	-0.93	1.07	-1.44	1.58
С	0.02	0.13	0.25	0.38	-0.23	0.27	-0.36	0.40

MR 控制图合并后的参数见表 B.22。

表 B.22 MR 控制图合并后的参数

单位为毫克每千克

质控样	MR	S	UWL	UAL
A	1.00	0.88	2.50	3.26
В	0.43	0.38	1.09	1.42
С	0.05	0.04	0.12	0.16

参数合并后的评价:将接受参考值和两批数据的参数统计于表 B.23。

表 B.23 合并后的参数和接受参考值比较

参数	质控样 A/	质控样 B/	质	控样 C/(mg/k	回收率/%	空白/		
多奴	(mg/kg)	(mg/kg)	重复1	重复2	平均值	四収华//0	$(\mu g/mL)$	
\bar{x}_1	16.25	8.31	0.98	1.01	0.99	105.58	0.41	
s 1	1.05	0.64	0.13	0.16	0.14	7.61	0.23	
\bar{x}_2	16.47	8.35	1.03	1.04	1.03	104.69	0.34	
S 2	0.88	0.28	0.11	0.11	0.11	8.10	0.17	
\bar{x}_{c}	16.36	8.33	1.00	1.02	1.01	105.13	0.38	
S _c	0.97	0.50	0.12	0.14	0.13	7.86	0.20	
μ	16.35	8.26	0.99					

合并以后,质控样的平均值更接近接受参考值,标准偏差变小了,更加合理。

B.7 方法的重复性和再现性

用质控样 A 质控样 B 两批数据合并后的平均移动极差估计实验室方法的再现性标准偏差,用质控样 C 合并后的平均极差估计方法的重复性标准偏差。合并后的平均值与接受参考值之差表示方法的实验室偏倚。见表 B.24。

表 B.24 方法的准确度

质控样	参考值 u	偏倚	MR	s	s/00	r(R)	r(R)/%
A	16.35	0.01	1.00	0.88	5.40	2.65	16.20
В	8.26	0.07	0.43	0.38	-4.67	1.15	13.97
С	0.99	0.01	0.05	0.04	4.25	0.13	12.76

说明:表 B.24 中的结果看不出偏倚与浓度有明显的相关性。精密度与样品目标组分浓度基本成线性关系,相对值基本为一个常数。所以在实际工作中,如果要得到宽泛的浓度范围内的精密度,应该用相对标准偏差表示。

附 录 C

(资料性附录)

控制限和中心线设定示例

示例 1: 统计控制限和平均值中心线

方法标准和相关方未对实验室内再现性设定相关要求。实验室通过方法验证得到所用方法的实验室内再现性标准偏差 SRw=6%。依据此可以设定控制图的控制限:

警戒限= $2s_{Rw}$,即±12%;

行动限= $3s_{Rw}$,即±18%。

通过 25 次累积得到质控样品的检测结果平均值为 59.2 µg/L。

控制图警戒限绝对值=(59.2×12%)μg/L=7.1 μg/L

警戒上限 UWL:66.3 μg/L;警戒下限 LWL:52.1 μg/L。

控制图行动限绝对值=(59.2×18%) μ g/L=10.7 μ g/L

行动上限 UAL:69.9 μg/L;行动下限 LAL:48.5 μg/L。

示例 2:目标控制限和参考值中心线

实验室内再现性的要求为 $s_{Rw}=5\%$,且经过方法确认得知所用方法的 s_{Rw} 低于 5%,可使用此实验室内再现性要求设定控制限。质控样的平均值为 $59.2~\mu g/L$,但参考值为 $60.0~\mu g/L$,通过统计检验确认,质控样的平均值与参考值无显著性差异,故可用参考值作为 CL。控制图的各项参数如下:

 $CL = 60.0 \mu g/L$

警戒限= $2s_{Rw}$,即±10%;

行动限= $3s_{Rw}$,即±15%;

控制图警戒限绝对值=(60.0×10%)μg/L=6.0 μg/L

警戒上限 UWL:66.0 μg/L;警戒下限 LWL:54.0 μg/L。

控制图行动限绝对值= $(60.0 \times 15\%) \mu g/L = 9.0 \mu g/L$

行动上限 UAL:69.0 μg/L;行动下限 LAL:51.0 μg/L。

示例 3:极差控制图统计控制限

实验室在较长时期内,多次独立重复检测质控样,每次独立重复检测2个,结果分别为Yi1、Yi2。

$$R_i = |Y_{i1} - Y_{i2}|$$
 (C.1)

平均极差:

$$\bar{R} = \frac{R_1 + R_2 + \cdots R_n}{n} \qquad \cdots \qquad (C.2)$$

式中:

 R_i ——单次重复检测结果的极差绝对值;

i ——重复检测序, $i=1,2,\dots,n$;

 \bar{R} ——平均极差;

n ——累积检测总次数。

如,通过 25 次检测得到平均极差是 $\bar{R}=0.402\%$ 。则标准偏差为:

$$s = \bar{R}/1.128$$
 (C.3)

式(C.3)中,1.128 为极差转换为标准偏差的系数。

根据式(C.3)计算 s,s=0.402%/1.128=0.356%。

控制图的警戒限 WL=2.83s= $2.83\times0.356\%$ =1.0%;

控制图的行动限 $AL=3.69s=3.69\times0.356\%=1.3\%$ 。

示例 4:极差控制图目标控制限

某标准方法给出检测结果重复性限量r的要求为1%,置信概率95%(20次检测结果的极差中,应有19次都小于或等于1%)。由于未给出自由度,所以给定系数为2.84。重复性标准偏差计算式为:

 $s_r = r/2.84 = 0.357\%$

控制图的警戒限 WL=2.83 s_r =2.83×0.357%=1.0%;

控制图的行动限 AL= $3.69s_r = 3.69 \times 0.357\% = 1.3\%$ 。

附 录 D (资料性附录) 统计分析临界值表

统计分析临界值表参见表 D.1~表 D.3。

表 D.1 t 检验的临界值(双侧检验)

自由度		置信水	平/%		自由度	置信水平/%				
日田及	90	95	99	99.9	日田及	90	95	99	99.9	
1	6.31	12.7	63.7	63.7	21	1.72	2.08	2.83	3.82	
2	29.2	4.30	9.92	31.6	22	1.72	2.07	2.82	3.79	
3	2.35	3.18	5.84	12.9	23	1.71	2.07	2.81	3.77	
4	2.13	2.78	4.60	8.61	24	1.71	2.06	2.80	3.75	
5	2.01	2.57	4.03	6.86	25	1.71	2.06	2.79	3.73	
6	1.94	2.45	3.71	5.96	26	1.71	2.06	2.78	3.71	
7	1.89	2.36	3.50	5.41	27	1.70	2.05	2.77	3.69	
8	1.86	2.31	3.36	5.04	28	1.70	2.05	2.76	3.67	
9	1.83	2.26	3.25	4.78	29	1.70	2.05	2.76	3.66	
10	1.81	2.23	3.17	4.59	30	1.70	2.04	2.75	3.65	
11	1.80	2.20	3.11	4.44	35	1.69	2.03	2.72	3.59	
12	1.78	2.18	3.05	4.32	40	1.68	2.02	2.70	3.55	
13	1.77	2.16	3.01	4.22	45	1.68	2.01	2.69	3.52	
14	1.76	2.14	2.98	4.14	50	1.68	2.01	2.68	3.50	
15	1.75	2.13	2.95	4.07	755	1.67	2.00	2.67	3.48	
16	1.75	2.12	2.92	4.02	60	1.67	2.00	2.66	3.46	
17	1.74	2.11	2.90	3.97	37	1.67	1.99	2.64	3.42	
18	1.73	2.10	2.88	3.92	38	1.66	1.98	2.63	3.39	
19	1.73	2.09	2.86	3.88	39	1.66	1.98	2.62	3.37	
20	1.72	2.09	2.85	3.85	40	1.64	1.96	2.58	3.29	

表 D.2 F 检验临界值

(双侧检验,置信水平 95%,自由度 $4\sim120,\alpha=0.025$)

f_1	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
4	9.60	9.36	9.20	9.07	8.89	8.84	8.75	8.66	8.56	8.51	8.46	8.41	8.36	8.31
5	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.62	6.52	6.43	6.33	6.28	6.23	6.18	6.12	6.07
6	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.46	5.37	5.27	5.17	5.12	5.07	5.01	4.96	4.90
7	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.76	4.67	4.57	4.47	4.42	4.36	4.31	4.25	4.20
8	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.30	4.20	4.10	4.00	3.95	3.89	3.84	3.78	3.73
10	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.72	3.62	3.52	3.42	3.37	3.31	3.26	3.20	3.14
12	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.37	3.28	3.18	3.07	3.02	2.96	2.91	2.85	2.79
15	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.06	2.96	2.86	2.76	2.70	2.64	2.59	2.52	2.45
20	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.77	2.68	2.57	2.46	2.41	2.35	2.29	2.22	2.14
24	3.38	3.15	2.99	2.87	2.78	2.64	2.54	2.44	2.33	2.27	2.21	2.15	2.08	2.01
30	3.25	3.03	2.87	2.75	2.65	2.51	2.51	2.31	2.20	2.14	2.07	2.01	1.94	1.87
40	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72
60	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58
120	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.71	1.53	1.43
:±	$\pm f = \triangle A (a^2)$ in $f = A + A + A + A + A + A + A + A + A + A$													

注: $f_1 =$ 分子(s_1^2)的自由度, $f_2 =$ 分母(s_2^2)的自由度, $s_1^2 > s_2^2$ 。

标准偏差s 警戒限 WL 中心线 CL 行动限 AL 重复次数 $ar{R}^{\,\mathrm{a}}/d_{\,2}$ d_2s $D_{\mathrm{WL}}{}^{\mathrm{b}}s$ $D_2 s$ 2 1.128*s* 3.686*s* $\bar{R}/1.128$ 2.833*s* 3 $\bar{R}/1.693$ 1.693s3.470s4.358s4 $\overline{R}/2.059$ 2.059s3.818s4.698s4.918s $\overline{R}/2.326$ 2.326s 4.054s

表 D.3 控制图参数的估算因子

^a 平均极差
$$ar{R} = rac{\sum (x_{
m max} - x_{
m min})}{n_{
m samples}}$$

^b
$$D_{WL} = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$$

评注,X 控制图和 R 控制图中控制限的置信水平:

对于 X 控制图,数据呈正态分布的前提下,当置信水平为 99.73%时,警戒限大致为($\pm 2s$),行动限大致为($\pm 3s$);此计算源于 ISO 8258 标准的规定。

对于 R 控制图,采用极差计算表 3 中的因子,当重复次数为 2 次时:

 $d_2 = 1.128, D_{WL} = 2.833/1.128 = 2.512, D_2 = 3.686/1.128 = 3.268$

附 录 E (资料性附录) 建立 ICP 检测淡水中 Cd 的分析系统核查体系示例

E.1 检测方法简要说明

在不同类型的水中,Cd 浓度的变化,通常在 $(0.01\sim100)\mu g/L$ 。使用电感耦合等离子体-质谱(Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometer,ICP-MS)检测淡水中 Cd 的含量,通过方法验证得知,检出限为 $0.01~\mu g/L$,校准直线的工作范围为 $(0\sim10)\mu g/L$ 。

E.2 质控样及控制图类型选择

选择的质控样及控制图类别见表 E.1。

表 E.1 质控样和控制图类别

质控样 μg/L	控制图	控制限	中心线
CRM Cd:2.28	X 控制图、MR 控制图	统计控制限	参考值、MR;
标准溶液 Cd:8	I 控制图、MR 控制图	统计控制限	平均值 Ī、MR _i
内部物质 Cd:0.10	I 控制图、MR 控制图	统计控制限	平均值 Ī、MR _i
浓度点为 1.0、5.0 的普通水样	r%控制图	目标控制限 s _r =5%	无

E.3 质控样浓度选择说明

方法的 SOP 要求,为了获得准确的检测结果,当水样中 Cd 的浓度超过 10 μ g/L或低于 1 μ g/L,需稀释或浓缩样品,使上机检测的样品 Cd 含量处于校准直线工作范围内。因此选择了 3 个质控样和 2 个浓度点的常规检测水样。3 个质控样一个是浓度为(2.279±0.096) μ g/L 的 CRM;第二个是通过稀释储备液而得到 20 μ g/L 的标准溶液,使用时稀释成浓度为 8 μ g/L 的标准溶液,该储备液与用来配制校准标准所用的储备液为不同的来源;第三个是经过酸化了的湖泊水并确认了含量 Cd 为 0.1 μ g/L 内部物质。2 个水样的浓度分别为 1.0 μ g/L 和 5.0 μ g/L。

由于上述样品均为液态,目标组分的化学性质很稳定,其均匀性和稳定性能满足作为质控物质的要求。实验室应确保这些样品的数量应足够使用一年以上。

E.4 控制图类别说明

用于该分析系统核查的控制图共7个,分别是:

CRM X 控制图, CL 为参考值, 控制限为统计控制限, 综合控制方法的系统误差和随机误差;

CRM MR 控制图,CL 为MR, 控制限为统计控制限,控制方法在中等浓度水平的再现性误差;

标准溶液 I控制图,CL 为平均值 \bar{I} ,控制限为统计控制限,控制方法高浓度时的偏倚;

标准溶液 MR 控制图,CL 为平均值MR,控制限为统计控制限,控制方法高浓度时的再现性

误差;

内部物质 I 控制图,CL 为平均值 \overline{I} ,控制限为统计控制限,控制方法低浓度时的偏倚;

内部物质 MR 控制图, CL 为平均值 \overline{MR}_i , 控制限为统计控制限, 控制方法低浓度时的再现性误差:

普通水样 r%控制图,中心线无,控制限为目标控制限,控制方法的重复性误差。

E.5 分析程序说明

- E.5.1 为真实反映检测结果的重复性,在每批检测样品中,选择2个浓度点的常规检测样品,进行平行检测。常规检测样品应随机选出,并能代表待测物的浓度范围和基质类型。
- E.5.2 在检测开始和结束时,均应插入 CRM、标准溶液、内部材料和校准标准。
- E.5.3 每批样品数量可能会很多,通常进行 20 次分析后就插入一个质控样,以检查检测期间校准直线是否产生漂移。



⚠ 版权声明

中国标准在线服务网(www.sec.corg.on) 最中国质检出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外销货版权方的管法授权。果坚搜权,严禁性简单证签等组织发个人对标准文章 计SO \$258:19岁行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

- [3] ISO 7870-1:2014 Control charts—Part 1:General guidelines geneva
- [4] ISO 7873:1993 Control charts for arithmetic average with warning limits
- [5] SN/T 1482:2004 实验室内部质量控制方法 MR 统计合并动态跟踪监控技术
- [6] ASTM/D6299:2008 Standard practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance
- [7] NT TECHN REPORT 569 ed 4th Approved 2011-11 Internal quality controll—Handbook for chemical laboratories

中国标准在线服务网 http://www.spc.org.cn

标准号: GB/T 32464-2015 购买者: 光泽疾控中心 订单号: 0100181207031403

防伪号: 2018-1207-0421-1449-4160

时 间: 2018-12-07

定 价:55元



版权专有 侵权必究

书号:155066 • 1-54578