

DB14

山 西 省 地 方 标 准

DB 14/T 1981—2020

检测结果有效性的内部质量控制 标准物质控制方法

2020 - 01 - 10 发布

2020 - 04 - 10 实施

山西省市场监督管理局

发 布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 标准物质的选择与检查..... 3

5 质量控制的方式..... 4

6 质量控制结果评价准则..... 5

参考文献..... 8

前 言

本标准依据GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由山西省市场监督管理局提出并监督实施。

本标准由山西省计量标准化技术委员会归口。

本标准主要起草单位：山西省产品质量监督检验研究院、山西和耀科技有限公司。

本标准主要起草人：王锦明、郭学桃、赵娅鸿、王艳、彭璐、成文萍、贾亮、李文涛、李红梅、史伟华、李建珍。

检测结果有效性的内部质量控制 标准物质控制方法

1 范围

本标准规定了使用标准物质开展检测结果内部质量控制的术语和定义、标准物质的选择与检查、质量控制的方式以及质量控制结果评价准则。

本标准适用于山西省辖区内各检验检测机构使用标准物质开展检测结果内部质量控制活动。

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，仅所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 3358.2—2009 统计学词汇及符号 第2部分：应用统计

GB/T 4091 常规控制图

GB/T 4883 数据的统计处理 and 解释 正态样本离群值的判断和处理

GB/T 4889—2008 数据的统计处理 and 解释 正态分布均值和方差的估计与检验

GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测

JJF 1001—2011 通用计量术语及定义

CNAS—GL027:2018 化学分析实验室内部质量控制指南 控制图的应用

3 术语和定义

JJF 1001—2011、GB/T 3358.2—2009、CNAS—GL027:2018界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

检测结果 test result

按规定的测试方法所获得的特性值。

注1：测试方法宜指明观测值是一个还是多个，报告的测试结果是观测值的平均值还是它的其他函数。可以按适用的标准要求进行修正。一个测试结果可以是几个观测值计算的结果。在最简单情形，观测值本身就是检测结果。

注2：测试方法在 ISO/IEC 导则中定义为“完成某项测试的规定技术程序”。

[GB/T 3358.2—2009，定义3.4.1]

3.2

内部质量控制 internal quality control

实验室为持续监控测量过程和测量结果以确定结果是否足够可靠达到可以发布的程度而采取的一组操作。

[CNAS—GL027:2018，2.1]

3.3

标准物质 reference material, RM

参考物质

具有足够均匀和稳定的特定特性的物质，其特性被证实适用于测量中或标称特性检查中的预期用途。

注1：标称特性的检查提供一个标称特性值及其不确定度。该不确定度不是测量不确定度。

注2：赋值或未赋值的标准物质都可用于测量精密度控制，只有赋值的标准物质才可用于校准或测量正确度控制。

注3：“标准物质”包括具有量的物质以及具有标称特性的物质。

注4：标准物质有时与特制装置是一体化的。

注5：有些标准物质的量值计量溯源到SI制外的某个测量单位，这类物质包括量值溯源到由世界卫生组织指定的国际单位（UI）的疫苗。

注6：在某个特定测量中，所给定的标准物质只能用于校准或质量保证两者中的一种用途。

注7：对标准物质的说明应包括该物质的追溯性，指明其来源和加工过程。

注8：国际标准化组织/标准物质委员会有类似定义，但采用术语“测量过程”意指检查，它既包含了量的测量，也包含了标称特性的检查。

[JJF 1001—2011，定义 8.14]

3.4

标准样品 reference material, RM

实物标准

为保证文字标准实施和制定，以实物形态出现的国家实物标准。

注：在国际上标准样品与标准物质作为同一术语：reference material。在我国，两者属于不同的管理体制，但是在检测结果质量控制方面，两者用途相同，故在本标准第4、5、6章节中对标准物质的要求同样适用于标准样品。

3.5

参考量值 reference quantity value, RQV

简称**参考值**（reference value）

用作与同类量的值进行比较的基础的量值。

注1：参考量值可以是被测量的真值，这种情况下它是未知的；也可以是约定量值，这种情况下它是已知的。

注2：带有测量不确定度的RQV通常由有证标准物质等参照对象提供。

[JJF 1001—2011，定义 8.19]

3.6

测量准确度 measurement accuracy, accuracy of measurement

简称**准确度**（accuracy）

被测量的测得值与其真值间的一致程度。

注1：概念“测量准确度”不是一个量，不给出有数字的量值。当测量提供较小的测量误差时就说该测量是较准确的。

注2：术语“测量准确度”不应与“测量正确度”、“测量精密度”相混淆，尽管它与这两个概念有关。

注3：测量准确度有时被理解为赋予被测量的测得值之间的一致程度。

[JJF 1001—2011，定义 5.8]

3.7

测量正确度 measurement trueness, trueness of measurement

简称**正确度** (trueness)

无穷多次重复测量所得量值的平均值与一个参考值间的一致程度。

注 1: 测量正确度不是一个量, 不能用数值表示。

注 2: 测量正确度与系统测量误差有关, 与随机测量误差无关。

注 3: 术语“测量正确度”不能用“测量准确度”表示, 反之亦然。

[JJF 1001—2011, 定义 5.9]

3.8

最大允许测量误差 maximum permissible measurement error

简称**最大允许误差** (maximum permissible error, MPE), 又称**误差限**

对给定的测量、测量仪器或测量系统, 由规范或规程所允许的, 相对于已知参考量值的测量误差的极限值。

[JJF 1001—2011, 定义 7.27]

3.9

控制图 control chart

内部质量控制的一种主要工具。将控制值即控制样品的检测结果按特定顺序绘制在图中并与控制限(包括行动限和警告限)比较, 以判断过程和结果是否处于控制状态。

[CNAS—GL027:2018, 2.4、2.5、2.7]

4 标准物质的选择与检查

4.1 标准物质的选择

检验检测机构在选择标准物质开展检测结果质量控制时, 应考虑以下因素:

- a) 标准物质的用途应适用于预期的检测活动;
- b) 标准物质的量值(或含量水平)应与被测物品的量值(或含量水平)相近;
- c) 标准物质的基体应尽可能与被测物品的基体相同或相近;
- d) 标准物质的形态(液态、气态或固态)应与被测物品相同;
- e) 标准物质应在有效期内使用, 其保存环境或条件应符合规定的储存条件。
- f) 标准物质标准值的测量不确定度(包含概率95%)不超过被测物品检测结果不确定度的1/3;
- g) 同一标准物质不能既作仪器设备的校准, 又作检测结果的监控。

4.2 标准物质证书及标签的检查

检测人员在使用标准物质前, 应当对标准物质的证书内容进行检查、核对, 包括但不限于以下信息:

- a) 材料来源及加工制备过程;
- b) 预期用途;
- c) 特性值和相关(扩展)不确定度;
- d) 特性值的计量溯源性;
- e) 最小取样量(如果适用);
- f) 有效期;
- g) 储存信息;

- h) 标准物质的处置与使用说明;
- i) 其他。

检验检测机构应确保标准物质的标签在规定的储存和处置条件下保持清晰和完整。标签应标注标准物质的名称、生产者、批次及其他必要的信息,使得标准物质能够被唯一识别和引用(例如单个样品号),适用时,提供产品信息表或参考材料证书。当标准物质包装单元的实际尺寸限制了应包含在标签上的信息量时,这些信息应包含在其他地方,如标准物质证书中。

5 质量控制的方式

5.1 常规检测

检验检测机构使用标准物质开展检测结果质量控制,应以一定的频次,使用与测试样相同的测试方法、仪器设备,在相同的测试环境中,由相同的检测人员,将标准物质与测试样一起进行检测。依据评价准则,将标准物质的检测结果与其参考值进行比较、评价,进而判断测试样检测结果是否存在系统误差,可否对外发布测试样的检测结果。

使用标准物质开展质量控制的频次,需要考虑以下因素:

- a) 测量设备、环境的变化、检测人员的变动;
- b) 检测项目的稳定性;
- c) 检测项目检测的频次及如果不合格会引发的后果;
- d) 标准物质是否可能获取;
- e) 标准物质的价格;
- f) 以往质量控制结果;
- g) 检验检测机构质量控制整体水平;
- h) 其他需要考虑的因素,如遇到客户投诉、新开展的项目。

在检测方法对使用标准物质开展质量控制的频次有要求时,应当满足标准要求。在化学检测领域,通常要求每制备一批样品或每20个样品做一次。

5.2 加标回收

在化学分析中,采用加标回收方法评价检测结果的正确度,应满足以下条件:

- a) 添加物浓度水平应接近待测物含量或在校准曲线中间浓度范围,加入的添加物总量不应显著改变样品基体。在任何情况下加标量均不得大于待测物含量的3倍。
- b) 加标的频次应至少每制备批样品或每20个样品做一次。
- c) 当测试样中待测物含量接近方法检出限时,加标量应控制在校准曲线的低浓度范围。
- d) 加标后的测定值不应超出方法测定上限的90%。
- e) 若测试样中待测物含量为未检出,则加标后被测组分的含量应当在定量限附近。
- f) 当样品中待测物浓度高于校准曲线的中间浓度时,加标量应控制在待测物浓度的1/2。

5.3 控制图

检验检测机构依据GB/T 4091绘制控制图,具体程序如下:

- a) 确定检测对象的检测项目,选择相应的标准物质。
- b) 确定统计量、控制图的类型以及每次检测的重复检测次数(n)。统计量包括:平均值、极差、标准差等。

- c) 开展检测，获得每次检测的统计量。在每次检测样品时，将标准物质随待测样品一起检测，获得标准物质每次检测的平均值、极差等。
- d) 确定控制图的中心线和控制限。通常当检测批次达20次以上时，可以依据GB/T 4091 对积累数据进行统计分析，以确定控制图的中心线和控制限。
- e) 绘制极差图并检查。将每次检测的极差依检测顺序依次绘制在控制图上。检查有无异常或失控点，如有异常和失控点，采取纠正或预防措施，并剔除受到影响的点，重新计算中心线和控制限。
- f) 绘制平均值图并检查。当极差图处于统计控制状态时，绘制平均值图，评价是否有失控或异常的模式、趋势。如有，采取纠正或预防措施，剔除受影响的点，重新计算平均值、绘制平均值图并检查。
- g) 持续开展质量控制。运用前述极差图和平均值图，对检测过程的检测结果进行持续控制。

6 质量控制结果评价准则

6.1 最大允许误差（MPE）评价

当检测方法标准、标准物质证书、仪器设备的计量检定规程或校准规范等文件提供最大允许误差时，检验检测机构可依据最大允许误差对检测结果的正确度进行评价，评价准则为：

当 $|X_{lab} - X_{ref}| \leq MPEV$ ，则该检测结果可以接受，判定为满意结果；否则判定为不满意结果，其中 X_{lab} 为实验室检测结果， X_{ref} 为标准物质的参考值， $MPEV$ 为最大允许误差的绝对值。

6.2 临界值（ $CD_{0.95}$ 值）评价

当检测方法标准提供可靠的重复性标准偏差 σ_r 和再现性标准偏差 σ_R 时，检验检测机构可使用 $CD_{0.95}$ 值对检测结果进行评价。

在95%的概率水平下， $CD_{0.95}$ 值计算公式见式（1）：

$$CD_{0.95} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(2.8\sigma_R)^2 - (2.8\sigma_r)^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- σ_r ——为重复性标准偏差；
- σ_R ——为再现性标准偏差；
- n ——为实验室在重复性条件下获得检测结果而开展的检测次数。

当检测方法中提供重复性限 r 、再现性限 R 时， $CD_{0.95}$ 值计算公式见式（2）：

$$CD_{0.95} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)} \dots\dots\dots (2)$$

当 $|X_{lab} - X_{ref}| \leq CD_{0.95}$ ，则该检测结果可以接受，判定为满意结果；否则判定为不满意结果。

6.3 E_n 值评价

当检验检测机构检测结果的测量不确定度可以获取时，可使用 E_n 值对检测结果进行评价。

E_n 值计算公式见式(3)：

$$E_n = \frac{X_{lab} - X_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_{lab} ——检验检测机构的检测结果；

X_{ref} ——标准物质的参考值；

U_{lab} ——检验检测机构检测结果的扩展不确定度；

U_{ref} ——标准物质标准值的扩展不确定度；

U_{lab} 和 U_{ref} 的置信水平通常取95%。

当 $|E_n| \leq 1$ ，则该检测结果可以接受，判定为满意结果；否则判定为不满意结果。

6.4 均值检验(t 检验)

检验检测机构可依据以下过程，评价标准物质多次检测结果的平均值与标准物质的参考值之间是否存在显著差异，检测结果是否准确可靠：

- a) 策划质量控制方案，明确检测对象、检测项目、检测员、检测次数（要求不少于6次）及数据处理要求等。
- b) 按质量控制方案开展检测。
- c) 依据GB/T 4883格拉布斯检验法判断检测结果中是否存在离群值。如有离群值，需要剔除。
- d) 计算 t 值。计算公式见式(4)：

$$t = \frac{|X_{lab} - X_{ref}|}{s} \cdot \sqrt{n} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

X_{lab} ——多次检测标准物质的平均值；

X_{ref} ——标准物质的参考值；

s ——标准物质单次检测结果的标准偏差；

n ——标准物质检测次数。

- e) 查GB/T 4889—2008表A.2获取临界值 $t_{1-\alpha}(v)$ （适用于单侧情形）或 $t_{1-\alpha/2}(v)$ （适用于双侧情形）， v 为自由度， $v = n - 1$ 。通常显著性水平 α 取0.05、0.01。
- f) 评价。如 $t \leq t_{1-\alpha}(v)$ 或 $t \leq t_{1-\alpha/2}(v)$ ，则表明检测结果 X_{lab} 与 X_{ref} 不存在统计上的差异，检测结果准确可靠，否则检测结果与标准值存在显著差异。

6.5 回收率评价

在化学检测中，当使用加标回收的方法开展质量控制时，可使用加标回收率对检测结果进行评价。回收率计算公式见式(5)：

$$P = \frac{X_1 - X_0}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中：

P ——加入的标准物质的回收率；

m ——加入的标准物质的量；

X_1 ——加标试样的测定值；

X_0 ——未加标试样的测定值。

加标回收率范围因分析物含量不同而不同，具体体现在检测方法标准中。对于食品中的禁用物质、最高残留限量，加标回收率范围可参考GB/T 27404—2008附录F.1回收率。

6.6 控制图评价

检验检测机构应依据以下控制图评价准则对控制图进行检查，以识别检测过程出现的变异，进而进行原因分析，采取纠正、预防措施，消除引起变异的原因，使过程时入统计控制状态：

- a) 1点落在A区(3σ)以外；
- b) 连续9点落在中心线同一侧；
- c) 连续6点递增或递减；
- d) 连续14点中相邻点上下交替；
- e) 连续3点中有2点落在中心线同一侧B区(2σ)以外；
- f) 连续5点中有4点落在中心线同一侧C区(σ)以外；
- g) 连续15点在C区中心线上下；
- h) 连续8点在中心线两侧，但无一在C区中。

参 考 文 献

- [1] CNAS—CL01:2018 检测和校准实验室能力认可准则
 - [2] RB/T 214—2017 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求
 - [3] CNAS—CL01—A002:2018 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明
 - [4] JJF 1507—2015 标准物质的选择和使用
 - [5] CNAS—CL04 标准物质/标准样品生产者能力认可准则
 - [6] GB/T 32465—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
 - [7] GB/T 27043 合格评审的能力验证通用要求
 - [8] GB/T 6379.6 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第6部分 准确度值的实际运用
 - [9] GB/T 5009.1—2003 食品卫生检验方法 理化部分 总则
-