

- [ 10 ] 陶雪, 宋景平, 季永平. 车间空气中三甲胺的气相色谱测定[ J ]. 工业卫生与职业病, 2000, 26( 6 ): 367-369.
- [ 11 ] 赵丽娟, 史宝成, 关屏. 三甲胺色谱分析方法的改进研究[ J ]. 中国环境监测, 2006, 22( 2 ): 36-38.
- [ 12 ] 陆东光, 刘艳, 黎瑞敏. 气相色谱测定车间空气中二甲胺[ J ]. 黑龙江环境通报, 2002, 26( 2 ): 80-81.
- [ 13 ] 余英, 刘国钧, 周涛. 空气中乙胺的气相色谱测定方法研究[ J ]. 现代预防医学, 1992, 19( 3 ): 149-152.
- [ 14 ] 中华人民共和国卫生部. WS/T 73—1996 工作场所空气中毒物检测方法的研制规范[ S ]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [ 15 ] 于秀兰, 李玉杰, 王应欣. 一种测定固体吸附剂穿透容量的简便方法[ J ]. 工业卫生与职业病, 1989, 15( 6 ): 369-371.
- [ 16 ] 中华人民共和国卫生部. GBZ 159—2004 工作场所空气中有害物质监测的采样规范[ S ]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- ( 收稿日期: 2009-04-28 )  
( 编辑: 徐新春; 校对: 丁瑾瑜 )

文章编号: 1006-3617(2010)04-0235-03 中图分类号: R1134<sup>+</sup>.4 文献标志码: B

【方法研究】

## 卫生理化检测实验室内部质量控制与评价

杨风华

**摘要:** [ 目的 ] 规范理化检测实验室内部质量控制与评价方法。 [ 方法 ] 按卫生实验室计量认证评审准则和理化检验的方法和要求, 对空白试验、校准曲线、质量控制图、平行试验、加标回收试验、精密度试验、对照试验、比对试验等方法和评价依据进行具体的探讨。 [ 结果 ] 通过规范内部质量控制与质量评价的方法和标准, 使实验室内部质量控制更具可操作性。 [ 结论 ] 通过实验室内部质量控制, 剖析、评审和解决存在的问题, 从而确保了实验室分析结果的可靠性。

**关键词:** 理化检测; 实验室管理; 室内质量控制; 质量评价

### Intra-laboratory Quality Control and Management of Hygienic and Sanitary Analysis Laboratory YANG Feng-hua ( Huzhou Center for Disease Control and Prevention, Huzhou, Zhejiang 313000, China )

**Abstract:** [ Objective ] To establish a system for the management and control for the measurement quality in a hygienic and sanitary analysis laboratory. [ Methods ] Based on the requirements for the competence of the sanitary analysis laboratory and for the standard testing methods, measures of blank tests, calibration curves, quality control charts, the parallel detection tests, test of standard additions, precision test, comparative test and contrast test were taken. [ Results ] Quality of analysis and testing in the laboratory had been controlled in a normal situation for a long period. [ Conclusion ] Experiences described above could be available for the other testing and analysis laboratories.

**Key Words:** hygienic and sanitary analysis; laboratory management; quality control; quality assessment

疾病预防控制机构实验室内部质量控制是分析人员对分析质量进行自我控制的过程, 可以反映分析质量的稳定性, 及时发现随机因素和系统因素对检测工作的影响, 以便随时采取相应的纠正措施或预防措施, 确保向社会出具公证、准确、可靠的检测数据。实验室首先应根据实际工作的需要制定内部质量控制计划, 计划应尽可能覆盖所有常规项目和全体检测人员。目前实验室内部质量控制已较为普及, 但方法不够全面, 特别是对内部质量控制的结果是否满足检测的有效性和结果准确性的评价不够规范。本文介绍我们理化检测实验室内部质量控制与评价方法, 多年的实践证明行之有效, 实验室的检测工作得到有序进行, 从未发生质量事故。

### 1 实验室内部质控方法

#### 1.1 空白试验

空白试验<sup>[1]</sup>是指以实验用水代替样品, 分析步骤及所加试液与样品测定完全相同的操作过程所测定的值。在卫生检验时常需要采用痕量分析手段, 由于样品测定值很小, 常与空白试验值处于同一数量级, 空白试验值的大小及其分散程度对分析结果的精密度和分析方法的检测限都有很大影响。而且空白试验值的大小及其重复性如何, 可在相当大的程度上较全面地反映一个实验室及其分析人员的水平, 如实验用水和化学试剂的纯度、玻璃容器的洁净度、分析仪器的性能和使用情况、实验室内部环境的污染状况以及分析人员的操作水平和经验等都会影响空白试验值。一个实验室在严格的操作条件下, 对某个分析方法的空白值通常在很小的范围内波动。

1.1.2 空白试验测定方法和评价 方法确认空白试验: 空白试验应与样品测定同时进行, 每次测定 2 个平行样, 连续测定

[ 作者简介 ] 杨风华( 1965- ), 女, 学士, 副主任技师; 研究方向: 理化检验; E-mail: yfh0617@126.com

[ 作者单位 ] 浙江省湖州市疾病预防控制中心, 浙江 湖州 313000

5~6d, 计算结果的标准偏差或批内标准偏差, 并由此计算其检出限, 若检出限高于标准分析方法中的规定值, 则要找出原因, 加以纠正。然后重新测定, 直到合格为止。日常空白试验: 日常样品的检测必须做空白试验, 检测结果用空白试验结果进行校正, 2 个平行空白的相对偏差应 < 50%, 如果空白试验值明显超过正常值或方法确认时的空白控制限, 则应该查找原因, 重新检测。

## 1.2 校准曲线

校准曲线描述待测物质浓度或量与检测仪器相应值或指示值之间的定量关系。由于分析中有的项目需经过预处理等步骤, 为了保证分析结果的准确性, 标准溶液和样品作完全相同的分析处理, 再由校准曲线上查出的值进行计算。

1.2.1 绘制校准曲线 应用校准曲线的分析方法在初次使用时, 为使分析结果的误差限制在要求的范围内, 测定结果应控制在线性范围内。在测定方法的整个线性范围内, 制作校准曲线的实验点为: 水质不得少于 6 个(含空白浓度)、食品等选 7 个<sup>[2]</sup>, 或按照国家标准检验方法或作业指导书上的要求设点。且在读取校准曲线各分析信号时, 应重复读数 2~3 次, 取其平均值, 以减少仪器响应信号的随机误差。

1.2.2 校准曲线的线性检查 校准曲线可用最小二乘法对测试结果进行处理后, 求出回归方程  $\hat{y} = bx + a_0$ 。一般来说,  $a$  为曲线  $y$  轴上的截距, 代表空白值, 其中还包括比色皿成对性差异引起的吸光度误差;  $b$  为校准曲线的斜率, 表示单位浓度(或量)的待测物质产生信号值的大小, 也称为灵敏度(如光度分析中的吸光系数)。校准曲线的线性由相关系数  $r$  值判断, 一般要求  $r > 0.999$ , 否则需从分析方法、标准溶液配制的准确度、量器的误差及分析人员的操作技术水平等因素查找原因, 改进后重新测定, 直至合格为止。

## 1.3 质量控制图

1.3.1 绘制质量控制图 质量控制图可以直观地反映实验室某检测项目分析结果正确度和精密度的稳定性或变化, 从而及时发现隐患以便及时采取纠正措施。绘制步骤: 数据积累: 在短期日常测定工作中, 逐日对质量控制样品多次(至少 20 次)重复测定, 每次测定的质量应保持较好水平; 对积累数据进行计算统计处理: 计算平均值  $\bar{x}$ 、标准偏差  $s$ ; 绘图: 以实验结果为纵坐标, 实验次序为横坐标, 将中心线( $\bar{x}$ )、上下辅助线( $\bar{x} \pm 1s$ )、上下警告线( $\bar{x} \pm 2s$ )、上下控制线( $\bar{x} \pm 3s$ )绘制在质控图中。

1.3.2 质量控制图的应用 常用的质量控制图有均值-标准差控制图、均值-极差控制图、加标回收率控制图和空白值控制图。质控图是用来评价和控制重复分析结果的统计学工具。质量控制样品测定值落在上、下辅助线范围内的点数应占总数的 68% 左右, 若 < 50%, 则表明此图不可靠; 若有连续 7 点落于中心线同一侧则表明出现新的系统误差; 连续 7 点递升或递降则表明分析检测工作质量出现异常, 凡属上述情况之一者应立即查明原因, 必要时重新制作质量控制图。

## 1.4 平行双样试验

1.4.1 测定频率要求 每批测试样品随机抽取 10%~20% 的样品进行平行双样测定。若样品数量较少时, 应增加平行双样测

定比例, 单一样品的检测必须做平行双样。

1.4.2 结果评价 平行双样减差值在小于检测方法允许限时, 结果取均值; 对于检测方法中尚未规定平行双样相对偏差控制限的, 水质及其他样品可根据被测物的浓度参照表 1<sup>[1]</sup> 进行控制。

表 1 平行双样分析相对偏差允许值

分析结果的 质量分数(%)	样品类别	10 <sup>2</sup>	10	1	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>
相对偏差	水样样品	—	—	—	—	1	2.5	5	10	20	30	50
最大允许值(%)	其他样品	1.3	2.0	2.7	3.8	5.3	7.5	11	15	21	30	43

## 1.5 加标回收试验

1.5.1 试验方法 加标回收试验, 是指在测定样品时, 于样品中加入一定量待测物的标准溶液, 用选定的分析方法进行测定, 将测定结果扣除样品的测定值, 计算回收率的试验。加标回收率试验在一定程度上能反映测试结果的准确度。在实际应用时应注意: 加标浓度可以选方法测定限、常见限量指标以及另选一合适点进行三水平试验且在测定方法的线性范围内; 加入标准物质的形态与样品中待测物质的形态应保持一致; 但加标回收试验不能考察空白的影响。

1.5.2 测定频率要求 每批相同基体类型的测试样品应随机抽取 10%~20% 的样品进行加标回收分析。

1.5.3 结果评价 每个浓度水平要进行平行测定, 平均加标回收率应达到分析方法规定的值; 如果分析方法没有规定, 对于元素分析要求在 90%~110% 之间; 对于食品类样品可参考文献[3]; 其他常量、半微量分析要求在 95%~105%<sup>[3]</sup>。

## 1.6 精密度试验

精密度, 是指使用特定的分析程序, 在受控条件下重复分析测定均一样品所获得测定值之间的一致程度。分析结果的精密度也是给出结果的不确定度的依据。

1.6.1 试验方法 分析方法精密度试验时, 通常可以用空白溶液(实验用水)、标准溶液(方法测定限、常见限量指标以及另选一合适点)、分析样品; 也可以选择方法测定限、两倍方法测定限和 10 倍方法测定限三个水平进行。一般重复测定 6 次, 分别计算各种浓度的相对标准偏差。

1.6.2 结果评价 相对标准偏差应等于或小于分析方法规定的值; 如果分析方法没有规定, 可根据被测组分含量进行评定, 当被测含量(mg/L 或 mg/kg)在 > 100, 1~100, 0.1~1 和 < 0.1 时, 回收率(%)范围要求在 95~105, 90~110, 80~110 和 60~120 中进行判定; 也可以通过比较样品与标准溶液测定结果的标准差, 判断样品中是否存在影响测定精密度的共存物干扰因素。

## 1.7 对照试验

对照试验, 是指用有证标准物质验证和评价分析方法的正确性和测量结果的准确度的试验。

1.7.1 试验方法 有证标准物质的基体应尽量与检测样品基体相同或相似, 其浓度应在检测线性浓度范围之内, 有证标准物质样品前处理、测定方法和时间必须与检测样品同批进行。

1.7.2 评价方法 采用有证标准物质与样品同步进行测试, 结果用“证书参照值 ± 不确定度范围”评价其准确度; 也可以用

$E$  计算结果来评价<sup>[4]</sup>,当  $E < 1$  时,结果满意,当  $E > 1$  时结果不满意。以此检查实验室内检测工作是否存在系统误差。

$$E = |X_{\text{LAB}} - X_{\text{REF}}| / \sqrt{U_{\text{REF}}^2 + U_{\text{LAB}}^2}$$

$U_{\text{LAB}}$ : 是本实验室测定结果的扩展不确定度;  $U_{\text{REF}}$ : 是标准物质赋值的扩展不确定度。 $X_{\text{LAB}}$ 、 $X_{\text{REF}}$  分别是实际测定平均值和证书值。

## 1.8 比对试验

1.8.1 比对试验的方法 比对试验,是在某一样品的检测项目完成后,再用相同、不同的方法(留样再测)或不同的人员(人员比对)、不同的仪器(仪器比对)对该样品的相同参数进行复测,根据其比对结果的符合程度,估计测定结果的可靠性。

1.8.2 比对试验的结果评价 检测结果偏差值应等于或小于分析方法中规定的复现性要求;如果方法没有规定,也可以用前述  $E$  值来评价。若两次检测结果不一致,应采取有效的方式查找原因,并对与错误结果同批检测的样品进行重新检测。

## 2 结果评价后处理

### 2.1 可疑结果的判断准则

在分析工作中,一组测量数据总有一定的离散性,若由随机误差所致,则是正常的。但有时会出现个别偏差较大的数据,称其为可疑数据或离群值。对这一数据判断准则为:国标规定的方法有 Dixon 检验法和 Grubbs 检验法<sup>[1,5]</sup>。

### 2.2 结果处理

各种室内质量控制的结果,应根据相应的规定要求进行分析判定,填写“监控结果有效性评价表”;当结果超过允许范围或出现不满意结果时,相关科室负责人和质量管理部门应及时责成相关检测人员查找原因,并按“不符合检测工作的控制程序”执行,拟定纠正措施并报技术负责人批准后实施纠正。

如 2008 年 7 月实验室在检测枯水期水质分析的第一批样品时,由质量管理科下发国家环保总局标准样品研究所的有证标准物质总硬度(GSBZ 50007—88—200721)与样品同步进行测试时,“证书标准值 ± 不确定度”为(1.38 ± 0.03)mmol/L,而检测结果为 1.44 mmol/L,超出了证书允许误差。本疾控中心质量负责人协同理化检验科一起分析原因,经过排除法等试验发现原因是总硬度检测过程中,指示剂铬黑 T 在室温条件下放置时间过长,导致显色终点不明显,使结果偏高。于是对此制定了纠正措施并报技术负责人批准后实施纠正:首先,重新配制铬黑 T 指示剂;然后,由质量管理科重新下发国家环保总局标准样品研究所的有证标准物质总硬度(GSBZ 50007—88—200725)由双人与样品同步进行测试,结果为 1.84 mmol/L,

符合证书值(1.85 ± 0.04)mmol/L,双人比对相对误差 0.16%,符合方法要求;最后,对同批水样进行重新检测,并对样品结果进行分析后报告,从而保证了这批和整个枯水期水质分析总硬度检测的质量。

## 2.3 日常监督

科所负责人和质量监督员,应经常进行质量监督检查,及时向技术管理者反馈检测与质控实施过程中发现的问题,并由技术管理者及时采取相应措施,解决质量控制中发现的影响检测结果质量的各个环节的问题。

## 3 讨论

实验室内部质量控制的有效运行,首先,在于提高人员的素质和质量意识,因为人是决定质量控制运转的决定性因素;第二,内部质量控制应适应实验室检测质量有关的测试技术和活动,并具有可操作性;第三,质量管理的重点应放在预防上,从每次质量控制的评价分析中发现趋势,以便提出预防措施;第四,要具备一旦发现问题迅速做出反应和纠正的能力;第五,要着眼于动态,对质量控制中不适应实验室工作发展需要的地方,应持续地进行改进,不断地加以完善。此外,实验室要保证使其内部质量与外界,特别是与其它实验室及公认的检测权威机构联系起来,这就是能力比对和能力验证活动,帮助实验室找出存在问题的原因,改善质量管理,向实验室的客户提供更高可信度的服务,促进实验室质量目标的实现;也有助于提高实验室的信誉和竞争力。

## 参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部.GB/T5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法.水质分析质量控制[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 王竹天.食品卫生检验方法(理化部分)注解(上)[M].北京:中国标准出版社,2008:44-56.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范·食品理化检测[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [4] 中国合格评定国家认可委员会.CNAS—GL02:2006 能力验证结果的统计处理和评价指南[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定[S].北京:中国标准出版社,2008.

(收稿日期:2009-03-27)

(编辑:王晓宇;校对:徐新春)