



中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/Z 27426—2022

化学分析实验室结果有效性监控指南

Guidance on monitoring validity of the results for chemical analysis laboratory

2022-10-12 发布

2022-10-12 实施



国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言 I

引言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语、定义和符号..... 1

 3.1 术语和定义 1

 3.2 符号 3

4 总则 3

5 监控策划 3

6 内部监控 4

 6.1 使用标准物质/标准样品或质控样品 4

 6.2 加标回收 7

 6.3 使用空白样品 8

 6.4 绘制控制图 9

 6.5 设备期间核查 10

 6.6 重复分析 11

 6.7 实验室内比对 11

 6.8 结果相关性分析 13

7 外部监控..... 13

 7.1 能力验证 13

 7.2 实验室间比对 14

附录 A（资料性） 示例 16

参考文献 19

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国认证认可标准化技术委员会(SAC/TC 261)提出并归口。

本文件起草单位：中国合格评定国家认可中心、国家地质实验测试中心、深圳海关食品检验检疫技术中心、中国石油和化学工业联合会、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国医学科学院药物研究所、通标标准技术服务(上海)有限公司、广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、广东省科学院工业分析检测中心、中国认证认可协会、国家环境分析测试中心、钢研纳克检测技术股份有限公司。

本文件主要起草人：赵炳南、王苏明、王姗姗、孙培琴、董夫银、魏静、周永运、杨鹤、马源、张金兰、刘付芳、吴惠勤、马艳芳、王亚宁、杜兵、胡净宇、何兆伟。

引 言

化学分析涉及化工、石油、地质、环境、食品和医药等多个行业和领域,实验室检测结果有效性监控尤为重要。随着国际标准 ISO/IEC 17025 的广泛应用和实验室质量意识的不断增强,实验室管理者对检测结果有效性的监控也越来越重视,检测结果有效性监控已成为实验室管理的重要组成部分。虽然 ISO/IEC 17025 给出了实验室确保结果有效性的通用要求,并适用于所有检测实验室开展检测结果有效性监控的组织和管理,然而由于实验室能力水平的参差不齐,许多实验室在开展结果有效性监控管理方面还存在诸多困惑。

本文件针对化学分析实验室的技术特点,阐明了结果有效性监控管理的总体原则,指引了基于风险分析评价结果用以监控策划的基本方法,给出了内部监控方法和外部监控方法及其结果评价的选择和应用的具体指导,旨在提高实验室检测结果质量,提升实验室检测结果的有效性和可靠性。

化学分析实验室结果有效性监控指南

1 范围

本文件提供了化学分析实验室监控结果有效性的总体原则、监控策划、内外部监控方法及其实施要点与结果评价等指导。

本文件适用于指导化学分析实验室结果有效性的监控。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 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 15000.2—2019 标准样品工作导则 第2部分：常用术语及定义

GB/T 19000—2016 质量管理体系 基础和术语

GB/T 27025—2019 检测和校准实验室能力的通用要求

JJF 1001—2011 通用计量术语及定义

JJF 1033—2016 计量标准考核规范

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

ISO/IEC 17043:2010 合格评定 能力验证的通用要求 (Conformity assessment—General requirements for proficiency testing)

3 术语、定义和符号

GB/T 6379.1—2004、GB/T 15000.2—2019、GB/T 19000—2016、JJF 1001—2011、JJF 1033—2016 和 JJF 1059.1—2012 界定的术语和定义适用于本文件。为方便使用，本文件重复列出下列术语和定义。

3.1 术语和定义

3.1.1

有效性 effectiveness

完成策划的活动并得到策划结果的程度。

[来源：GB/T 19000—2016, 3.7.11]

3.1.2

校准 calibration

在规定条件下的一组操作，其第一步是确定由测量标准提供的量值与相应示值之间的关系，第二步是用此信息确定由示值获得测量结果的关系，这里测量标准提供的量值与相应示值都具有测量不确定度。

[来源：JJF 1001—2011, 4.10]

3.1.3

计量标准 measurement standard

具有确定的量值和相关联的测量不确定度,实现给定量定义的参照对象。

[来源:JJF 1033—2016,3.1]

3.1.4

标准样品 reference material

具有一种或多种规定特性足够均匀且稳定的材料,已被确定其符合测量过程的预期用途。

[来源:GB/T 15000.2—2019,2.1.1,有修改]

注:Reference material 也译为参考物质、标准物质。

3.1.5

有证标准样品 certified reference material

采用计量学上有效程序测定的一种或多种规定特性的标准样品,并附有证书提供规定特性值及其不确定度和计量溯源性的陈述。

[来源:GB/T 15000.2—2019,2.1.2,有修改]

3.1.6

质量控制样品 quality control material

用于测量质量控制的标准样品。

[来源:GB/T 15000.2—2019,2.1.2.2]

注:质量控制样品简称为“质控样品”。

3.1.7

期间核查 intermediate checks

根据规定程序,为了确定计量标准、标准物质或者其他测量仪器是否保持其原有状态而进行的操作。

[来源:JJF 1001—2011,9.4.9]

3.1.8

重复性限 repeatability limit

一个数值,在重复性条件下,两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为 95%。

[来源:GB/T 6379.1—2004,3.16]

注:重复性限用符号 r 表示。

3.1.9

再现性限 reproducibility limit

一个数值,在再现性条件下,两个测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为 95%。

[来源:GB/T 6379.1—2004,3.20]

注:再现性限用符号 R 表示。

3.1.10

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试条件。

[来源:GB/T 6379.1—2004,3.14]

3.1.11

再现性条件 reproducibility conditions

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,从同一被测对象相互独立进行的测试条件。

[来源:GB/T 6379.1—2004,3.18]

3.2 符号

下列符号适用于本文件。

$CD_{0.95}$:临界值(置信水平约为95%);

D :差值;

$D\%$:百分相对差;

P :加标回收率;

R :方法给出的再现性限;

RSD :方法给出的或根据给出的标准偏差计算得到的相对标准偏差;

r :方法给出的重复性限;

S : n 次检测结果的标准偏差;

$t_{\alpha}(n-1)$:对应自由度的 t 分布的临界值;

U :扩展不确定度;

u :指定值的标准不确定度;

z :用于能力评定的统计量;

z' :经过修正的 z 值,包括指定值的不确定度;

α :显著性水平;

δ_E :方法给出的最大允许测量误差;

ξ :Zeta值,经过修正的 z 值,包括参加者测量结果的不确定度和指定值的不确定度;

σ :已知的总体标准差或总体标准差的估计值。

4 总则

4.1 实验室宜将结果有效性监控活动纳入实验室管理体系运行中,并按照GB/T 27025—2019的7.7建立结果有效性监控。

4.2 实验室宜对结果有效性监控进行策划,并制定监控计划。

4.3 实验室宜分析实验室监控活动的数据,用于控制实验室活动,适用时实施改进。若发现监控活动数据分析结果超出预定的准则时,采取适当措施防止报告不正确的结果。

4.4 一些特殊的检测活动,检测结果无法复现,建议实验室关注人员的能力、培训、监控以及与同行的技术交流。

4.5 检测结果有效性监控可通过内部监控方法、外部监控方法或二者相结合的方式开展。

5 监控策划

5.1 实验室对检测结果的监控宜覆盖到主要检测项目,根据检测对象的特点选择适当的监控方法,确保检测结果的准确性和稳定性。附录A中图A.1给出了监控方法选择示例。

5.2 实验室宜确定监控目标,监控目标与标准要求、客户要求、实验室内部要求或特定检测项目的需求相适应,以确保结果的有效性。

5.3 为保证监控的有序进行,实验室宜制定监控计划。监控计划包括检测对象、检测项目/参数、检测方法、人员数量、主要仪器设备、监控方式、监控频次、判定标准等内容。表A.1给出了监控计划示例。

5.4 实验室制定监控计划时宜考虑以下因素:

——检测频次;

- 检测结果的用途；
- 新采用的方法或变更的方法；
- 检测方法的稳定性与复杂性；
- 检测结果对检测人员能力、经验的依赖程度；
- 检测人员数量及变动情况；
- 检测仪器设备变化情况；
- 参加外部比对(包含能力验证)的频次；
- 前期内部及外部监控的结果。

5.5 内部监控可采用但不限于以下方法：

- 使用标准物质/标准样品或质控样品；
- 加标回收；
- 使用空白样品；
- 绘制控制图；
- 设备期间核查；
- 重复分析；
- 实验室内比对；
- 结果相关性分析。

5.6 外部监控可采用但不限于以下方法：

- 能力验证(含测量审核)；
- 实验室间比对。

外部监控计划优先考虑适合的能力验证计划,适当时,可组织实验室间比对计划。

5.7 实验室宜对监控结果进行评价,依据检测方法、行业规定、客户要求等确定监控结果的判定标准,或者根据统计方法进行判定。

6 内部监控

6.1 使用标准物质/标准样品或质控样品

6.1.1 概述

6.1.1.1 标准物质/标准样品(RM)或质控样品(QCM)适用于检测过程的各个阶段,主要用于评估测量系统和检测过程的精密度和稳定性。RM可以用于：

- 评估检测方法与结果的精密度；
- 监控检测过程中的质量；
- 绘制控制图(见 6.4)；
- 实验室内和实验室间比对；
- 核查仪器的稳定性；
- 评估环境(如温度、湿度)变化对检测结果的影响。

6.1.1.2 有证标准物质/标准样品(CRM)除适用 6.1.1.1 所列用途外,还可用于：

- 建立计量溯源性；
- 评估方法的正确度；
- 为其他材料赋值。

6.1.2 实施要点

6.1.2.1 实验室选择 RM 和 CRM,一般考虑以下因素：

- 含量水平(浓度)与预期应用的水平相适应;
- 基体与待测试样的基体尽可能接近;
- 以与待测试样相同的形态使用;
- 最小取样量满足检测方法要求;
- 数量满足整个实验计划的使用;
- 在其注明的有效期限之内使用,并符合贮存条件;
- 可接受的测量不确定度。

6.1.2.2 实验室选择和制备质控样品,一般为以下情形:

- 需要一个尽可能接近日常样品的标准物质/标准样品用于质量监控;
- 没有合适的标准物质/标准样品;
- 无需使用有证标准物质/标准样品的所有特性(即溯源性和规定特性值的不确定度)的场合;
- 出于成本的考虑。

6.1.2.3 使用 CRM、RM 或 QCM 评估实验室检测过程时,可定期或不定期对 CRM、RM 或 QCM 进行检测,更为有效的方法是在一个分析批次中以一定比例随机或均匀插入 CRM、RM 或 QCM,通过分析检测值和标准值的一致性程度对实验室的检测过程是否可接受进行评估。

6.1.3 结果评价

6.1.3.1 正确度评估

实验室可利用有证标准物质/标准样品评估检测结果的正确度。正确度评估通常可采用以下评价方法:

a) 利用临界值 $CD_{0.95}$

当检测方法给出重复性限(r)和再现性限(R)时,可采用临界值 $CD_{0.95}$ 评估检测结果的正确度。若满足公式(1),表明检测结果的正确度可接受;若不满足公式(1),则表明检测结果的正确度不可接受。

$$|x_{\text{meas}} - x_{\text{crm}}| \leqslant CD_{0.95} \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中:

- x_{meas} ——CRM 的检测结果;
 - x_{crm} ——CRM 证书中给出特性量值;
 - $CD_{0.95}$ ——临界值(置信水平约为 95%)。
- 其中 $CD_{0.95}$ 按公式(2)计算:

$$CD_{0.95} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{(n-1)}{n}} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中:

- $CD_{0.95}$ ——临界值(置信水平约为 95%);
- R ——方法给出的再现性限;
- r ——方法给出的重复性限;
- n ——测定次数。

b) 利用 E_n 值

当已知或实验室可正确评定检测结果的测量不确定度时,可采用 E_n 值评估检测结果的正确度。若 $|E_n| \leqslant 1$,表明检测结果的正确度可接受;若 $|E_n| > 1$,则表明检测结果的正确度不可接受。 E_n 值按公式(3)计算:

$$E_n = \frac{x_{\text{meas}} - x_{\text{crm}}}{\sqrt{U_{\text{meas}}^2 + U_{\text{crm}}^2}} \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

式中：

x_{meas} —— CRM 检测结果；

x_{crm} —— CRM 证书给出的特性量值；

U_{meas} —— CRM 检测结果的扩展不确定度(包含因子 $k=2$)；

U_{crm} —— CRM 证书给出的扩展不确定度。

c) t 检验

当实验室不能正确评定不确定度或者方法中未给出重复性限和再现性限时,可利用 t 检验评估检测结果的正确度。若 $t \leq t_a(n-1)$, 表明 $\bar{x}_{\text{meas}}$ 与 x_{crm} 没有显著差异,检测结果的正确度可接受,否则为不可接受。在置信概率为 95% 下, t 值按公式(4)计算,其中 $t_a(n-1)$ 可根据设定的显著性水平 α ,查自由度 $n-1$ 的“t 检验临界值表”得到。

$$t = \frac{\bar{x}_{\text{meas}} - x_{\text{crm}}}{s / \sqrt{n}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$\bar{x}_{\text{meas}}$ —— CRM 的检测结果平均值；

x_{crm} —— CRM 证书中给出特性量值；

s —— CRM 的检测结果的的标准偏差；

n —— 测定次数(通常 $n \geq 10$)。

6.1.3.2 精密度评估

实验室可利用标准物质/标准样品或质控样品评估检测结果的精密度,精密度评估通常可采用以下评价方法：

a) 利用重复性限(r)

当检测方法给出重复性限(r)时,可利用 r 评估检测结果的精密度。

在重复性条件下得到的两个单一检测结果进行比较时,在置信概率为 95% 下,可按公式(5)进行评价。若满足公式(5),表明检测结果的精密度可接受;若不满足公式(5),表明检测结果的精密度不可接受。

$$|x_1 - x_2| \leq r \dots\dots\dots (5)$$

式中：

x_1 —— 第 1 次检测结果；

x_2 —— 第 2 次检测结果；

r —— 方法规定的重复性限。

在重复性条件下得到的两组检测结果进行比较时,在置信概率为 95% 下,可按公式(6)进行评价。若满足公式(6),表明检测结果的精密度可接受;若不满足公式(6),表明检测结果的精密度不可接受。

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq r \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$\bar{x}_1$ —— 第 1 组检测结果的平均值；

$\bar{x}_2$ —— 第 2 组检测结果的平均值；

r —— 方法规定的重复性限；

n_1 —— 第 1 组检测的次数；

n_2 —— 第 2 组检测的次数。

b) 利用相对偏差(RD)

当检测方法给出了相对偏差(RD)或实验室规定了检测结果的相对偏差(RD)时,可按公式(7)进行评价。若满足公式(7),表明检测结果的精密度可接受;若不满足公式(7),表明检测结果的精密度不可接受。

$$[(x_i - \bar{x})/\bar{x}] \times 100\% \leq \text{RD}(i=1,2,\cdots,n) \quad \cdots\cdots\cdots(7)$$

式中:

x_i —— 第 i 次检测结果;

$\bar{x}$ —— n 次检测结果的平均值;

RD —— 方法给出的或实验室规定的相对偏差。

c) 利用相对标准偏差(RSD)

当检测方法给出了相对标准偏差(RSD)时,可利用 RSD 评估检测结果的精密度。

在重复性条件下得到的两个单一检测结果进行比较时,可按公式(8)进行评价。若满足公式(8),表明检测结果的精密度可接受;若不满足公式(8),表明检测结果的精密度不可接受。

$$|x_1 - x_2| \leq 2.8 \times \bar{x} \times \text{RSD} \quad \cdots\cdots\cdots(8)$$

式中:

x_1 —— 第 1 次检测结果;

x_2 —— 第 2 次检测结果;

$\bar{x}$ —— 2 次检测结果的平均值;

RSD —— 方法给出的或根据给出的标准偏差计算得到的相对标准偏差。

在重复性条件下得到多个检测结果($n \geq 6$)时,可按公式(9)进行评价。若满足公式(9),表明检测结果的精密度可接受;若不满足公式(9),表明检测结果的精密度不可接受。

$$(S/\bar{x}) \times 100\% \leq \text{RSD} \quad \cdots\cdots\cdots(9)$$

式中:

S —— n 次检测结果的标准偏差;

$\bar{x}$ —— n 次检测结果的平均值;

RSD —— 方法给出的或根据给出的标准偏差计算得到的相对标准偏差。

d) 利用扩展不确定度 U

当已知或实验室可正确评定检测结果的测量不确定度时,可利用扩展不确定度评估平行检测结果的精密度。若满足公式(10),表明检测结果的精密度可接受;若不满足公式(10),则表明检测结果的精密度不可接受。

$$|x_1 - x_2| \leq \sqrt{2}U \quad \cdots\cdots\cdots(10)$$

式中:

x_1 —— 第 1 次检测结果;

x_2 —— 第 2 次检测结果;

U —— 扩展不确定度(包含因子 $k=2$)。

6.2 加标回收

6.2.1 实施要点

加标回收是一种常用的监控方法,能够综合反映多种因素引起的误差,通过加标回收率可有效评价检测结果的准确度。一般加标回收宜考虑以下因素:

- 选择加标用的标准物质不与待测物反应,不干扰待测物的测定;
- 加标用标准物质或标准溶液来源明确、已知量值、满足分析方法的要求,必要时要进行核查;
- 加标量确保准确,使用经校准/检定并确认的计量器具;

- 在空白样品或者待测样品中准确加入标准物质或者标准溶液，制备成均匀的加标样品；
- 加标浓度水平一般需和待测物浓度相近，在待测物浓度极低时，需按检测下限/定量下限的浓度水平加标，如果待测物浓度范围较宽，加标样品宜设置不同加标量，覆盖待测物浓度水平范围；
- 加标回收样品数量需根据本专业技术领域以及技术指导原则的要求确定。

6.2.2 结果评价

6.2.2.1 加标回收的结果通常通过加标回收率进行评价。加标回收率按公式(11)计算：

$$P = (m_1 - m_2) / m_3 \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

式中：

- P ——加标回收率；
- m_1 ——加标样品测定值；
- m_2 ——空白样品或待测样品测定值；
- m_3 ——加标量。

6.2.2.2 加标回收率的可接受限可采用方法规定的回收率范围、专业技术领域技术指导原则给出的回收率范围或其他特定要求进行评价。附录 A 中表 A.2、表 A.3 给出了回收率允许限的示例。

6.2.2.3 利用控制图评价时，可根据专业技术领域可接受范围指定回收率的警戒限和工作限，评价方法见 6.4。

6.3 使用空白样品

6.3.1 实施要点

6.3.1.1 空白样品是指不含待测物的样品，通常与样品同流程分析并在待测样品分析前进行分析，可用于以下情形：

- 评估分析系统的适用性；
- 监控分析系统的污染情况；
- 检查待测物或内标的保留时间处是否有干扰组分引起的显著响应。

6.3.1.2 选择空白样品时，宜考虑以下因素：

- 空白样品来源明确，容易获得。
- 基体均匀性好，在待测样品同样储存和处理条件下稳定。
- 基体与待测样品一致，不含待测物，不与待测物发生反应。在难以获得与待测样品基体一致的空白样品时，可使用合适的替代基体作为空白样品。

6.3.1.3 如果空白样品存在干扰组分，对干扰组分的处理分以下几种情况：

- 干扰组分响应低于分析方法的检出限，视为无干扰；
- 干扰组分响应高于分析方法的检出限，量值恒定时可按差减法处理；
- 根据方法标准和专业技术领域技术指导原则处理。

示例：2020 版《中华人民共和国药典》9012 生物样品定量分析方法验证指导原则规定，当干扰组分的响应低于待测物定量下限响应的 20%，并低于内标响应的 5%时，通常可以接受。

6.3.2 结果评价

空白样品检测结果可按照以下方法进行评价：

- a) 依照方法标准要求；
- b) 专业技术领域技术指导原则要求；
- c) 根据专业技术领域可接受范围，使用控制图进行评价，评价方法见 6.4。

6.4 绘制控制图

6.4.1 概述

6.4.1.1 控制图是内部质量监控的一个重要工具,用于持续监控和评估特定分析系统的稳定性、精密度和偏倚。

6.4.1.2 化学检测实验室常用的控制图包括以下几种:

- $\bar{X}$ 控制图(均值控制图):用子组均值评估和监测过程水平的控制图;
- X 控制图(单值控制图):用样本中的单个观测值评估和监测过程水平的控制图;
- $\tilde{X}$ 控制图(中位数控制图):用子组中位数评估和监测过程水平的控制图;
- 极差(R)控制图:用子组极差评估和监测过程变异的控制图;
- 标准差(s)控制图:用子组标准差评估和监测过程变异的控制图;
- 移动极差(R_m)控制图:用 n 个相继观测值的极差评估和监测过程变异的控制图。

6.4.1.3 控制图的理解和应用见 GB/T 17989.2。

6.4.1.4 控制图通常包括一条中位线(CL)和四条通过统计方法确定的控制限。中位线相当于质控样品检测结果的平均值,四条控制限分别为上警戒限(U_{WL})、下警戒限(L_{WL})、上行动限(U_{AL})和下行动限(L_{AL})。 U_{WL} 和 L_{WL} 分别位于中位线两侧并距离中位线两倍标准差(2σ)的位置,意味着呈正态分布的控制样数据约95%落在其间,任何落在两条警戒线之外的样本值都可以作为即将出现失控状态的警告。 U_{AL} 和 L_{AL} 分别位于中位线两侧并距离中位线三倍标准差(3σ)的位置,意味着呈正态分布的数据约99.7%落在其间,当任何一个点落在行动线之外时,要采取行动。图 A.2 给出了 X 控制图的示例。

6.4.1.5 实验室在使用控制图时,根据以下情形选择合适的控制图类型:

- 当子组样本量比较小(通常小于10个),可使用 $\bar{X}$ 图和 R 图;
- 当子组样本量比较大(通常不小于10个),可使用 $\bar{X}$ 图和 s 图;
- 当选择合理子组是不可能的、不实际的或是无意义时,可使用 X 图和 R 图;
- 当需要降低子组中极端值的影响时,可使用 $\tilde{X}$ 图和 R 图。

6.4.2 结果评价

为了更好地指导实验室利用控制图进行检测过程监控,本文件示意性地给出了适用于 $\bar{X}$ 图和 X 图的结果判定原则,供实验室参考。

- a) 当检测结果未超出行动限时,可报告检测结果。如有检测结果出现下列情况之一,表明测量系统可能失控,宜尽早识别控制值的分布趋势,查明原因,避免出现严重风险:
 - 连续3个点中有2个点落在中位线同一侧 2σ 之外;
 - 连续5个点中有4个点落在中位线同一侧 2σ 之外;
 - 连续9个点或更多点落在中位线的同一侧;
 - 连续7个点呈递增或递减趋势。
- b) 当检测结果超出上行动限或下行动限时,表明测量系统失控,需要分析原因,同时检测的其他结果被视为可疑。在这种情况下,可再次对质控样品检测至少2次以上,根据检测结果进一步判定:
 - 如检测结果位于警戒线内,则对同批检测的样品重新检测;
 - 如检测结果处在警戒线外,本次检测结果视为无效,并在采取必要的纠正措施后重新检测。

6.5 设备期间核查

6.5.1 概述

6.5.1.1 实验室宜对测量设备(包括检测仪器和标准物质/标准样品)进行期间核查,以保持对设备性能的信心,确保测量设备不对结果有效性产生影响。

6.5.1.2 设备期间核查程序包括核查范围、核查方法、判定准则和结果评价等内容,并将其文件化。

6.5.1.3 根据设备用途和性能特点,期间核查内容一般包括:

- 确认设备的外观和功能;
- 确认设备的校准状态;
- 确认设备性能是否持续符合规定要求。

6.5.1.4 根据需要,期间核查的对象包括:

- 使用年限较长、校准周期较长或使用频率较高的检测仪器;
- 计量性能的稳定性和可靠性下降,即稳定性变差、漂移较大的检测仪器;
- 经常携带到现场进行检测以及在恶劣环境下使用的检测仪器;
- 检测准确度要求较高的项目所使用的检测仪器;
- 性状不稳定、储存条件发生变化、使用频率高以及检测结果存疑的在有效期内的标准物质/标准样品。

6.5.1.5 实验室通过期间核查发现检测设备的状态接近实验室核查判定标准时,要查找原因并采取适当的风险防控措施,例如增加核查频次。实验室通过期间核查发现检测设备的状态超出实验室核查判定标准时,需停用该设备,并依照实验室相关的仪器管理程序实施。

6.5.2 实施要点

6.5.2.1 检测仪器的期间核查可采取以下方式:

- 使用计量标准;
- 使用标准物质;
- 使用核查标准;
- 使用仪器比对(见 6.7);
- 其他方法。

6.5.2.2 标准物质/标准样品的期间核查可以采取以下方式:

- 被核查标准物质/标准样品与有证标准物质/标准样品进行比较;
- 实验室间比对或实验室内部比对;
- 控制图法。

6.5.3 结果评价

6.5.3.1 检测仪器的期间核查结果可按照以下方式评价。

- a) 使用计量标准核查仪器准确度时,仪器示值与计量标准参考值之差不大于被核查仪器的最大允许误差。
- b) 使用标准物质/标准样品核查仪器准确度时,将仪器示值与标准物质/标准样品参考值进行比较,实验室可根据规定要求进行评价。规定要求由实验室根据使用需求和风险确定,通常不低于检测方法对设备的要求。
- c) 核查仪器的灵敏度、检出限、重复性、精密度等计量特性时,其计量特性值满足检测方法的规定要求。

6.5.3.2 标准物质/标准样品的期间核查结果可按照以下方法进行评价：

- a) 采用有证标准物质/标准样品核查时,可按照 6.1.3.1 a)给出的方法进行评价；
- b) 利用控制图评价时,评价方法见 6.4。

6.6 重复分析

6.6.1 概述

重复分析一般指在重复性条件下实施的检测活动,也可以在中间精密度条件下进行重复分析,主要用于核查或评估测量系统的精密度水平。重复分析通常包括平行分析、留样再测和盲样分析等。

注：中间精密度条件是指测量方法和被测对象不变,重复性条件中的部分测量条件发生变化时的测量条件。

6.6.2 实施要点

6.6.2.1 重复分析样品为同一样品的两份或多份子样,也可以使用 CRM、RM 和 QCM。重复分析样品的类型、数量可根据日常检测样品的批量、测定的难易程度等因素确定。

6.6.2.2 实验室可制定重复分析样品的抽取方法和规则,随机抽取或按规定顺序抽取。当标准方法规定了重复分析样品数量时,可按标准方法规定执行。如标准方法没有规定,可参考如下方式：

- 一般不少于全部样品或一个分析批次的 10%；
- 特殊样品或质量要求较高的样品可酌情增加数量直至 100%；
- 当一批样品的数量较少时,至少安排一个重复分析样品,也可安排 100%的重复分析。

6.6.2.3 重复分析样品可安排同一人或不同人员分析,还可以安排盲样分析。

6.6.2.4 当需要监控留存样品的稳定性、验证检测结果的有效性或处理相关投诉时,可安排留样再测。

6.6.3 结果评价

实验室可根据检测方法、特定要求规定的可接受限,对重复分析结果进行评估,评估方法见 6.1.3.2。

6.7 实验室内比对

6.7.1 概述

实验室内比对是按照预先规定的条件,在同一实验室内部对相同的或类似的物品进行检测的组织、实施和评价。实验室宜通过内部比对的方式评价检测人员、仪器设备和检测方法对检测结果的影响。

实验室内比对一般包括人员比对、仪器比对和方法比对,包括大型综合性实验室内不同部门之间的人员比对、仪器比对和方法比对,实验室宜根据需求和目的选择不同的比对方式。

6.7.2 实施要点

6.7.2.1 人员比对是指由实验室内不同检测人员采用相同的检测方法、相同的仪器设备,对同一样品进行检测,通过比较检测结果的一致性程度,判定检测人员操作水平的可比性和稳定性。实验室开展人员比对试验时需考虑以下因素：

- 经验丰富的、能力稳定的检测人员,或者新上岗的检测人员；
- 依靠检测人员主观判断较多的项目；
- 操作难度较大、过程较复杂的检测项目；
- 检测结果可疑时。

6.7.2.2 仪器比对是指同一检测人员采用相同的检测方法,运用不同的仪器设备,对同一样品进行检测,通过比较检测结果的一致性程度,判定仪器性能的稳定性和可靠性。实验室开展仪器比对试验时需

考虑以下因素：

- 新安装、校准后或修复后的仪器设备；
- 使用年限较长的仪器设备；
- 对检测结果影响较大的仪器设备；
- 所选择的检测项目或检测方法可充分反映仪器的性能；
- 检测结果可疑时。

6.7.2.3 方法比对是指由同一检测人员采用不同的检测方法，对同一样品进行检测，通过比较检测结果的一致性程度，判定检测方法的可比性和可靠性。实验室开展方法比对试验时需考虑以下因素：

- 新标准方法或非标方法；
- 方法之间的差异较大，或方法原理不同，但有可比性；
- 检测结果可疑时。

6.7.2.4 实验室可根据比对目的确定比对试验的指定值。指定值通常可采取以下方式确定：

- 由有证标准物质/标准样品确定；
- 经验丰富、能力稳定的检测人员的检测结果；
- 精度较高、性能稳定的仪器设备测定的结果；
- 经典方法或仲裁法测定的结果；
- 根据所有参加比对的实验室检测结果确定，如取算术平均值、加权平均值或中位值等。

6.7.3 结果评价

适用于所有目标的比对结果评价方法，是将比对样品的检测结果与指定值进行比较。这种比较一般通过统计量进行，也可以通过差值 D 或百分相对差 $D\%$ 进行。比对试验结果可采用以下方法进行评价：

a) 利用差值 D 或百分相对差 $D\%$

当基于目标适用性原则规定了最大允许测量误差 δ_E ，且指定值的不确定度可以忽略不计（例如 $u < 0.3\sigma$ 或 $u < 0.1\sigma_E$ ）时，可采用差值 D 或百分相对差 $D\%$ ，按公式(12)进行评价，若满足公式(12)，表明比对试验结果可接受；若不满足公式(12)，则表明比对试验结果不可接受。

$$-\delta_E < D < \delta_E \quad \dots\dots\dots (12)$$

注：根据 δ_E 的表达式，相同的准则也可应用于 $D\%$ 。

差值 D 按公式(13)计算：

$$D = x - x_0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

x —— 比对一方的检测结果；

x_0 —— 指定值。

百分相对差 $D\%$ 按公式(14)计算：

$$D\% = \frac{(x - x_0)}{x_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (14)$$

b) 利用临界值 $CD_{0.95}$

当检测方法给出了可靠的重复性限(r)和再现性限(R)，且指定值的不确定度可以忽略不计（例如 $u < 0.3\sigma$ 或 $u < 0.1\sigma_E$ ）时，可按公式(15)进行评价，该方法适用于人员比对和仪器比对。若满足公式(15)，表明比对试验结果可接受；若不满足公式(15)，则表明比对试验结果不可接受。

$$|x - x_0| \leqslant CD_{0.95} \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中：

x —— 比对一方的检测结果；

x_0 —— 指定值；

$CD_{0.95}$ —— 临界值(置信水平为 95%)。

其中, $CD_{0.95}$ 值按公式(16)计算：

$$CD_{0.95} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - r^2 \frac{(n-1)}{n}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中：

R —— 方法给出的再现性限；

r —— 方法给出的重复性限；

n —— 测定次数。

c) 利用 E_n 值

当已知或实验室可正确评定比对试验结果的测量不确定度时,可利用 E_n 值评价比对试验结果。若 $|E_n| \leq 1$,表明比对试验结果可接受;若 $|E_n| > 1$,则表明比对试验结果不可接受。 E_n 值按公式(17)计算：

$$E_n = \frac{x - x_0}{\sqrt{U_0^2 + U_1^2}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中：

x —— 比对一方的检测结果；

x_0 —— 指定值；

U_0 —— 指定值的扩展不确定度(包含因子 $k=2$)；

U_1 —— 比对一方检测结果的扩展不确定度(包含因子 $k=2$)。

6.8 结果相关性分析

6.8.1 通过分析同一样品不同参数检测结果的相关性,以相关联检测结果的逻辑关系为判定依据,可对检测结果的合理性进行评估。

6.8.2 常见的结果相关性分析包括以下情形：

a) 同一对象不同形态之间有相关性；

示例：固体总含量不小于浸出含量,总铬含量大于六价铬含量,总铁含量不小于可溶性铁含量;废水中总氮含量大于氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮含量之和。

b) 不同参数之间有相关性,可拟合出函数关系;或不能拟合出函数关系,但有关联。

示例：水样的浊度和悬浮物有关联,悬浮物颗粒越多,浊度越大;岩矿全分析时,主要组分含量之和等于或接近 100%;饮料 pH 值的检测结果为 3.5,但该饮料挥发性有机酸或游离有机酸的检测结果为未检出,从这两个参数的结果可以初步判定检测过程可能存在错误,需进一步核查。

7 外部监控

7.1 能力验证

7.1.1 能力验证(含测量审核)是实验室外部质量监控的重要手段。实验室可根据检测能力范围,合理编制实验室参加能力验证的计划。

7.1.2 实验室参加能力验证活动时,优先选择以下能力验证计划：

- 满足 ISO/IEC 17043 要求的能力验证提供机构运作的的能力验证计划；
- 国际认可合作组织运作的的能力验证计划；

- c) 国际权威组织实施的能力验证计划；
- d) 行业主管部门或行业协会组织的能力验证计划或实验室间比对；
- e) 其他机构组织的实验室间比对。

7.1.3 实验室选择参加能力验证的检测项目,宜考虑 5.4 给出的相关因素。

7.1.4 当能力验证结果“可疑”或“不满意”时,实验室进一步分析是否符合检测方法给出的正确度要求;必要时,分析其原因,并采取纠正措施。

7.2 实验室间比对

7.2.1 概述

当能力验证和测量审核不可获得或为了实现特定目的时,实验室可采取实验室间比对的方式监控检测结果的有效性。

7.2.2 实施要点

7.2.2.1 组织实验室间比对时,组织方宜在确保公正性的基础上进行策划,并制定详细的比对方案和作业指导书,一般包括以下因素:

- a) 参与比对的实验室宜使用适宜的方法和程序进行检测。
- b) 比对样品需满足以下要求:
 - 具有足够的均匀性和稳定性;
 - 基体、被测量和浓度等尽可能地与日常检测的样品相似;
 - 尽可能使用标准物质/标准样品或具有参考值的样品;
 - 采取适当的包装及适当的发送运输方式,确保样品不会损坏、变质从而影响检测结果。
- c) 比对结果的计算与评价。

7.2.2.2 组织方可根据比对目的确定比对指定值。指定值可由有证标准物质/标准样品、单一实验室的检测结果或专家实验室的公议值确定,也可由参加者的公议值确定,详细方法可参见 GB/T 28043。

7.2.3 结果评价

实验室可采用以下方法对比对结果进行评价:

- a) 利用差值 D 或百分相对差 $D\%$ [见 6.7.3 a)];
- b) 利用临界值 $CD_{0.95}$ [见 6.7.3 b)];
- c) 利用 E_n 值[见 6.7.3 c)];
- d) 利用 z 值。

当分析样本数较大,且指定值的不确定度可以忽略不计(例如 $u < 0.3\sigma$ 或 $u < 0.1\sigma_E$)时,可利用 z 值进行评价。 z 值按式(18)进行计算,若 $|z| \leq 2$,则判定比对结果为可接受;若 $2 < |z| < 3$,则判定结果为有疑问结果;若 $|z| \geq 3$,则判定为不可接受。

$$z = \frac{x - x_0}{\sigma}$$

..... (18)

式中:

- x —— 比对一方的检测结果;
- x_0 —— 指定值;
- σ —— 已知的总体标准差或总体标准差的估计值。

标准差 σ 表征比对结果的分散度,可看作一个假定总体的总体标准差,该假定总体为严格遵照要求进行检测的实验室结果的全体。 σ 可由专家意见确定、由以往比对的经验确定、由一般模

型确定、由测量方法精密度的协同研究得到的重复性和再现性标准差确定,或由比对所得结果确定。如果 σ 由公议(参加者结果)确定,确保 σ 的值可靠,即基于足够多次的观测,以降低离群值的影响。标准差的确定方法可参照 GB/T 28043。

e) 利用 z' 值

当关注指定值的不确定度时,可利用 z' 值进行评价。 z' 值按式(19)进行计算,若 $|z'| \leq 2$,则判定比对结果为可接受;若 $2 < |z'| < 3$,则判定结果为有疑问结果;若 $|z'| \geq 3$,则判定为不可接受。

$$z' = \frac{x - x_0}{\sqrt{\sigma^2 + u^2}} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中:

- x —— 比对一方的检测结果;
- x_0 —— 指定值;
- σ —— 已知的总体标准差或总体标准差的估计值;
- u —— 指定值的标准不确定度。

f) 利用 ξ 值

当比对的目的是评价某一参加者在其声称的不确定度水平内得到接近指定值的结果的能力时,可使用 ξ 值进行直接评定。可以用 z 值的相同临界值,或用估计扩展不确定度时使用的包含因子来解释 ξ 值。然而,较差 ξ 值可能表明 x 与 x_0 的差异过大,或低估了参加者的不确定度,或两者兼而有之。 ξ 值与 E 值的差别在于用标准不确定度代替了扩展不确定度。 ξ 值按式(20)进行计算,若 $|\xi| \leq 2$,则判定比对结果为可接受;若 $2 < |\xi| < 3$,则判定结果为有疑问结果;若 $|\xi| \geq 3$,则判定为不可接受。

$$\xi = \frac{x - x_0}{\sqrt{u_1^2 + u^2}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中:

- x —— 比对一方的检测结果;
- x_0 —— 指定值;
- u_1 —— 参加者结果的合成标准不确定度;
- u —— 指定值的标准不确定度。

附录 A
(资料性)
示例

A.1 监控方法选择流程

图 A.1 给出了实验室选择监控方法的流程图。由于化学分析复杂多样,本示例仅提供一种方法选择的思路,供实验室参考。

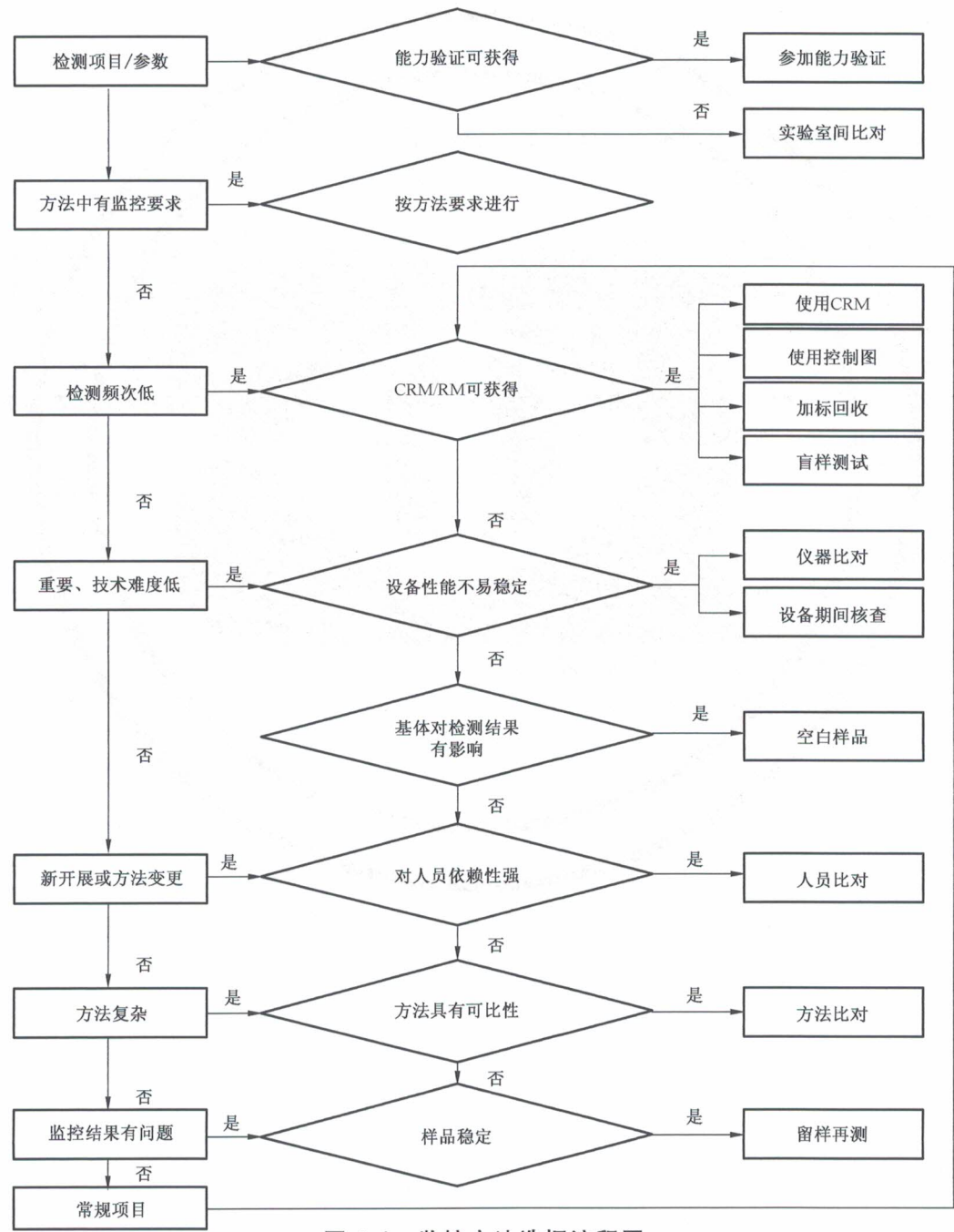


图 A.1 监控方法选择流程图

A.2 监控计划

表 A.1 给出了实验室制定监控计划的示例。

表 A.1 监控计划

序号	检测对象	项目/参数		检测标准(方法)名称及编号(含年号)	检测频率	检测人员数量	主要设备	设备数量	能力验证可获得	新项目/变更项目	方法质量控制要求	监控频次	监控方式		判定标准	
		序号	名称										检测时	例行监督	检测时	例行监督
1	环境空气和废气	1	四到八氯代二噁英和呋喃	US EPA TO-9A(1999)	每两月1次	3	高分辨气-质联用	1	否	否	有	每月1次	内标回收率 检出限确认 空白试验 平行分析	CRM 或方法比对 或人员比对	方法	E _a 值
				HJ 77.2—2008	每两月1次	3	高分辨气-质联用	1	否	否	有		空白试验 有证标准物质 平行分析	无	方法	无
		2	化学需氧量	HJ 828—2017	每天	4	棕色酸式滴定管	2	是	否	有	每天	空白试验 加标回收 平行分析	无	方法	无
2	铁矿石	1	水分	HJ 84—2016	每天	4	离子色谱仪	2	是	否	有	每天	平行分析	无		E _a 值/ 测试质量 参数分数
				GB/T 6730.2—2018	每月4次	4	电子天平	2	否	否	无		仪器比对 人员比对 实验室间 比对	仪器比对 人员比对 实验室间 比对	相对偏差 允许限	E _a 值/ 测试质量 参数分数
				GB/T 6730.3—2017	每月4次	4	电子天平	2	否	否	无		平行分析	仪器比对 人员比对 实验室间 比对	重复分析 相对偏差 允许限系 数 1.00	E _a 值/ 测试质量 参数分数
		2	金属铁	GB/T 6730.7—2016	每月4次	4	紫外可见分光光度计	1	是	否	无		空白试验 有证标准物质 平行分析	仪器比对 人员比对 实验室间 比对	重复分析 相对偏差 允许限系 数 1.00	E _a 值/ 测试质量 参数分数

A.3 回收率允许限

A.3.1 DZ/T 0130.3 给出了加标回收率的允许限,试样中某组分的加标回收率允许限,见表 A.2。当回收率在允许限以内时判定为合格,超出允许限为不合格。

表 A.2 回收率允许限

被测组分含量	加标回收率/%
$10^{-6} \sim 10^{-4}$	90~110
$>10^{-4}$	95~105

A.3.2 GB/T 27404—2008 的附录 F 给出了食品理化检测回收率的参考范围,见表 A.3。

表 A.3 回收率范围

被测组分含量/(mg/kg)	加标回收率/%
>100	95~105
$1 \sim 100$	90~110
$0.1 \sim 1$	80~110
<0.1	60~120

A.4 X 控制图

图 A.2 给出了 X 控制图的示例,中位线和控制线如图所示。

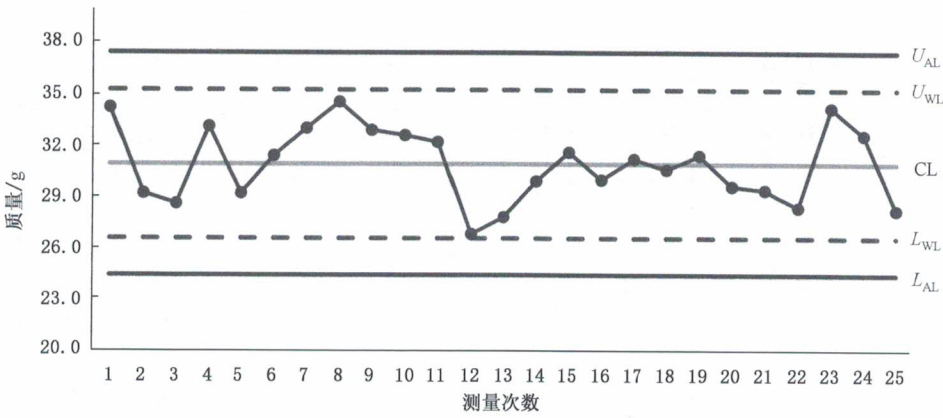


图 A.2 X 控制图示例

参 考 文 献

- [1] GB/T 6730.2—2018 铁矿石 水分含量的测定 重量法
- [2] GB/T 6730.3—2017 铁矿石 分析样中吸湿水分的测定 重量法、卡尔费休法和质量损失法
- [3] GB/T 6730.7—2016 铁矿石 金属铁含量的测定 磺基水杨酸分光光度法
- [4] GB/T 17989.1—2020 控制图 第1部分:通用指南
- [5] GB/T 17989.2 控制图 第2部分:常用术语及定义
- [6] GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测
- [7] 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
- [8] GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
- [9] GB/T 28043 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法
- [10] 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
- [11] GB/T 32465—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
- [12] DZ/T 0130.3—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分:岩石矿物样品化学成分分析
- [13] HJ 77.2—2008 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法
- [14] HJ 84—2016 水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})的测定 离子色谱法
- [15] HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- [16] JJF 1117.1—2012 化学量测量比对
- [17] ISO 11843-1:1997 Capability of detection—Part 1: Terms and definitions
- [18] ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [19] ASTM D6299-21 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
- [20] US EOA TO-9A(1999) Determination Of Polychlorinated, Polybrominated And Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins And Dibenzofurans In Ambient Air
- [21] CNAS-GL027:2018 化学分析实验室内部质量控制指南 控制图的应用
- [22] CNAS-GL035:2018 检测和校准实验室标准物质/标准样品 验收和期间核查指南
- [23] 中华人民共和国药典(2020版)

中 华 人 民 共 和 国
国家标准化指导性技术文件
化学分析实验室结果有效性监控指南
GB/Z 27426—2022

*

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.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 45 千字
2022年10月第一版 2022年10月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-70373 定价 30.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/Z 27426-2022



码上扫一扫 正版服务到