

原子吸收光谱仪测量体系的受控分析

王斗文^① 赵恒英 曾 泽 聂冬锐

(辽宁出入境检验检疫局技术中心 辽宁省大连市人民路 81 号 116001)

摘 要

通过采用统计质量保证(SQA, Statistical Quality Assurance)技术,对原子吸收光谱仪(AAS)测量体系的性能进行了线性假设的受控分析。研究表明,该程序的应用能保证光谱仪测量体系始终处于统计受控状态,确保测试条件下数据结果的有效性,有利于分析测试实验室质量保证活动的开展。

关键词 统计质量保证,现场再现性,单值-移动极差控制图。

中图分类号:O657.31 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2002)01-0050-06

1 前言

AAS 光谱仪测量体系与标准体系间差异的线性校正检查,是基于 SQA 技术分析条件下进行的^[1]。

SQA 技术模式的提出,在于强调“质量是在受控中形成,不是检验出来的”思想,贯彻“预防为主,重视过程”的做法,着眼于实验室整体素质的强化和提高。该技术是通过作预处理值-移动极差(individual-moving range)I-R_M 控制图,确立±2.66R_M(R_M为移动极差 R_M值的平均值)和 3.27R_M的检测界限范围,来进行总体质量控制。经统计检验,建立 SQA 动态跟踪控制图,达到连续监控和分析 AAS 光谱仪测量体系稳定性和精密度的目的。

采用 SQA 图形方法可以将数据和语言等信息形象直观地表现出来,便于从复杂的事物中抓住问题的实质,揭示和分析各种因素、规律性及相互关系,利于对现状的不足进行修正和今后的分析预测。

作者在学习国外先进国家实验室 SQA 技术经验的理论和方法基础之上,结合自身分析测试实验室的实际情况,研究探索出应用于 AAS 光谱仪测量体系受控分析的工作模式。

2 实验部分

2.1 质量控制(QC)阶段测试

选择能考核体系性能特征的大宗出口商品金属硅的 QC 批样,进行其中的铁杂质含量(w/%)项目测定[铁含量真值 μ_{QC}的无偏估计值 0.2267(%),由国家检验检疫局 ZN001 技术方案中 56 个注册实验室水平测试评价提出]。

本研究采用 Z-8000 AAS 光谱仪(日本日立公司),由浓度为 1000±2mg·L⁻¹的铁储备液(标

^① 联系人,电话:(0411)2637725-4238(办);(0411)2727851;E-mail:wangdouwen@yahoo.com

作者简介:王斗文(1951—),男,辽宁省大连市人,高级工程师,硕士研究生,从事内部质量控制和不确定度研究与应用。

收稿日期:2001-08-22

准品由国家标准物质研究中心提供)分别配制成 0、1、3、5、7、10mg · L⁻¹的待测溶液。根据测量数据的校准曲线,定期地对 QC 留存样品进行阶段测试,每个阶段的测试获取不少于 15 个现场再现性(Site Reproducibility)的单次测定值 I_i (Individual)。前后共进行了两个阶段的 QC 测试。

2.2 测试结果的预处理和正态性检查

表 1 中列出了第一个阶段的 15 个再现性测试结果 Y_i (现场再现性标准偏差基本一致),其预处理值(Preprocessed Result, Pre) $I_i = Y_i - 0.2267(\%)$ 。

表 1 第一阶段 QC 样品现场再现性测试数据统计分析

原序号	11	2	3	6	8	9	1	4	12	13	5	7	14	15	10	Ave	SD	SUM	I_U	L_L
Y_i 值	0.211	0.215	0.220	0.221	0.222	0.224	0.225	0.226	0.226	0.228	0.230	0.230	0.230	0.231	0.236	0.2250	0.0065			
Pre 值	-0.014	-0.011	-0.005	-0.004	-0.003	-0.001	0	0.001	0.001	0.003	0.005	0.005	0.005	0.006	0.011					
Z 值	-1.83	-1.28	-0.97	-0.73	-0.52	-0.34	-0.17	0	0.17	0.34	0.52	0.73	0.97	1.28	1.83					
W_i 值	-2.16	-1.54	-0.77	-0.62	-0.46	-0.15	0	0.15	0.15	0.46	0.77	0.77	0.77	0.92	1.69					
P _i 值	0.0154	0.0618	0.2206	0.2676	0.3228	0.4404	0.5	0.5596	0.5596	0.6772	0.7794	0.7794	0.7794	0.8212	0.9545					
AD 值	-7.26	-13.5	-15.1	-19.8	-10.2	-21.4	-19.7	-21.0	-21.6	-18.4	-13.4	-12.9	-12.5	-7.04	-1.80			-215.72		

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
Y_i 值	0.225	0.215	0.220	0.226	0.230	0.221	0.230	0.222	0.224	0.236	0.211	0.226	0.228	0.230	0.231				0.252	0.199
R_M 值		0.010	0.005	0.006	0.004	0.009	0.009	0.008	0.002	0.012	0.025	0.015	0.002	0.002	0.001	0.008			0.026	
I_{W_i} 值	0.255	0.221	0.221	0.223	0.226	0.224	0.226	0.225	0.224	0.229	0.222	0.223	0.225	0.227	0.229				0.236	0.215

注: Y_i ——独立测试数据;Pre——预处理值;Z——正态分布线性回归检查值; W_i ——标准正态值; P_i ——标准正态累加概率值;AD——正态性检查统计值; R_M ——移动极差单值; I_{W_i} ——指数加权移动平均单值。

SQA 技术分析是建立在测试结果正态分布的假设前提下,则有必要做数据正态性的假设检查。根据表 1 中的预处理结果大小排列及其对应 p 值^[2],可目测阶段 I_i 值的线性情况。采用文献 2 中的 Andarson-Darling (AD) 统计做正态性检查,其中的标准变量值 $w_i = (Y_i - \bar{Y})/s$, s 为 Y_i 值的样本标准偏差; p_i 为相应的概率值。AD 统计值计算式为 $(2-i)[\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]$ 。AD 检查值 $= [(\sum AD \text{ 统计值}/n) - n][1 + (0.75/n) + (2.25/n^2)]$ 。

根据前阶段的实验,第二阶段实验进行了相应的调整,15 个再现性测试结果 Y_i 值经检查接受正态分布的假设。

2.3 $I-R_M$ 作图和指数加权移动平均值 EWMA 的叠加

该技术环节是监控考察处于统计受控下的测量体系是否仅受随机因素的变动影响。

$I-R_M$ 控制图的中心线数值 \bar{I} 、控制上限 (L_U , Upper Control Limits)、控制下限 (L_L , Lower Control Limits) 和 R_M 值的计算分别求得如下: $\bar{I} = \sum I_i/n$, 式中: n 为现场再现性测试次数; $R_M = |I_{i+1} - I_i|$, 式中: I_{i+1} 为 i 次 I_i 的下一一次测试数据值; $\bar{R}_M = \sum |I_{i+1} - I_i|/(n-1)$, 式中: \bar{R}_M 为 R_M 中心线数值; $L_U = \bar{I} + 2.66\bar{R}_M$; $L_L = \bar{I} - 2.66\bar{R}_M$; $L_{UMR} = 3.27\bar{R}_M$, 式中: L_{UMR} 为 R_M 值的控制上限。

I_{W_i} 值 (EWMA, Exponentially Weighted Moving Average)^[3] 及其控制上、下限的计算如下: $I_{W_1} = I_1$, 式中: I_{W_1} 为第一次计算值, I_1 为 I_i 的第一次数据; $I_{W_i} = (1-\lambda)I_{W_{i-1}} + \lambda I_i$, 式中: I_{W_i} 为任一次 I_{W_i} 的计算值, λ 权数取值 0.4; $L_{U\lambda} = \bar{I} + 2.66\bar{R}_M \sqrt{\lambda/(2-\lambda)}$, 式中: $L_{U\lambda}$ 为 I_{W_i} 值的控制上限; $L_{L\lambda} = \bar{I} - 2.66\bar{R}_M \sqrt{\lambda/(2-\lambda)}$, 式中: $L_{L\lambda}$ 为 I_{W_i} 值的控制下限。

根据以上所列公式,对第一阶段测试数据的 $I/I_{W_i} - R_M$ 作图进行针对性统计分析(第二阶段的 QC 数据 $I/I_{W_i} - R_M$ 作图分析未出现问题),见图 1。

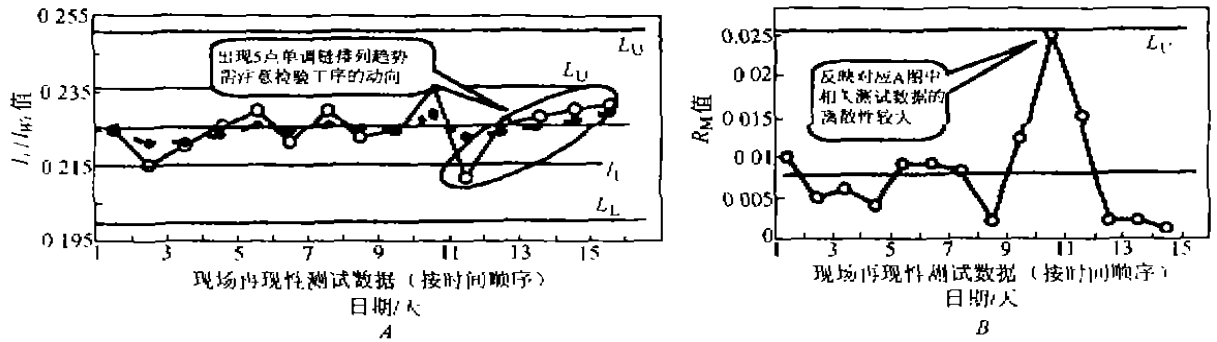


图 1 第一阶段 QC 样品的 I_L 与 I_U 叠加值(A)和 R_M (B)的总体质量分析图

2.4 Horwitz 等式的应用与统计检验

采用文献[1]的平均值一致性检验($t = \sqrt{n}|\bar{I} - \mu|/\hat{R}_M/1.128$), 检查 QC 两个阶段测试数据是否存在系统误差。经 t 检验, QC 阶段数据中无系统误差的影响。将 $\mu_{QC} = 0.2267(\%)$ 带入 Horwitz 等式^[4], 求 ZN001 技术方案中多个方法的 Horwitz 预测标准偏差(SD): $RSD_{Horwitz} = 2\exp(1 - 0.5\lg\mu) = 2\exp[1 - 0.5(-2 - \lg 0.2267)] = 0.05001$, $SD_{Horwitz} = 0.05001 \times 0.2267 = 0.01134$ 。经假设分布的适度检验 [$r^2 = (n-1)R'^2/2R^2$, 式中 $R' = 2.46\hat{R}_M$, R 为 Horwitz 等式计算的方法再现性], 达到了测试精度的预期目的。 F 比值标准偏差一致性检验 [$\hat{R}_{M1}^2(n_1-1)/2 / [\hat{R}_{M2}^2(n_2-1)/2]$] 的统计结果表明, 两阶段的测值没有差异, 所代表的总体方差齐性假设是可信成立的。

2.5 R_M 值的合并与 SQA 的建立

两个阶段 QC 测试数据的统计平均以 $\hat{R}_{M\text{合并}}$ 值来表示。前阶段的 \hat{R}_{M1} 值为 0.008, 后阶段的 \hat{R}_{M2} 值为 0.006。根据 $\hat{R}_{M\text{合并}} = [(n_1-1)\hat{R}_{M1} + (n_2-1)\hat{R}_{M2}] / (n_1 + n_2 - 2)$ 合并式(式中自由度 $n_1 + n_2 - 2$ 视为 $R_{M1} = R_{M2} = R_M$, 具有 \bar{I}_1 和 \bar{I}_2 两个约束条件), 计算出样本合并方差值 $\hat{R}_{M\text{合并}} = 0.007$ 和界限 I_{UMR} 值 0.023。

依据新计算出的 $\hat{R}_{M\text{合并}}$ 和 I_{UMR} 值, 合并两个阶段测试数据的 R_M 图, 建立图 2 的 AAS 光谱仪测量体系 SQA 控制图。

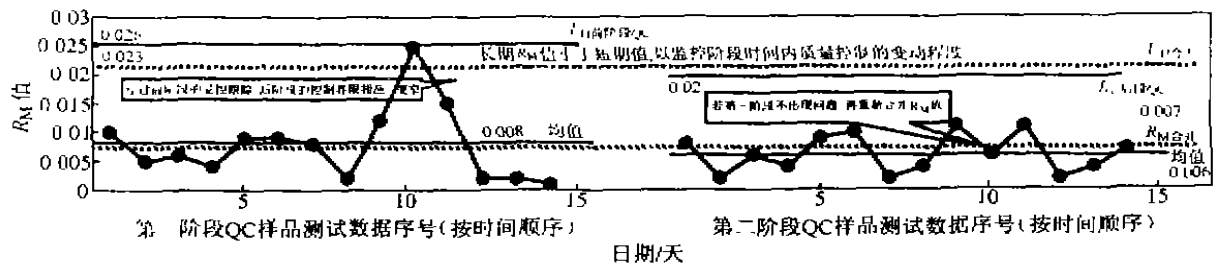


图 2 AAS 光谱仪测量体系统计质量保证动态跟踪受控模式

3 结果与讨论

3.1 测试结果的正态性分析

所谓的统计受控意味着, 测试数据的变化处于一个随机波动的稳定系统内。表 1 中预处理数据的排列不存在着明显的趋向、循环、突变、过分发散或连续一边倒的非随机现象, 其近似线性的图形大致呈正态分布。

一般情况下, AAS 测量体系的性能以前未做历史跟踪记录时, 可采用 AD 检查来考察测试结果的正常性。根据表 1 中统计的数值, AD 的检查值 = $[(215.72/15) - 15][1 + (0.75/15) + (2.25/15^2)] = 0.656 < 0.752$ 。故接受 95% 置信水平下阶段现场再现性测试结果的正常分布假设。

3.2 $I-R_M$ 图分析

本研究中采用了 $2.66R_M$ 和 $3.27R_M$ 的误差极限(在某种意义上来说可与不确定度为同等概念), 用 0.997 的概率以使 α 和 β 两类错误造成的总损失最小的原则, 来说明随机误差在实际测量中一个大致的波动范围。

从图 1 的测试数据分析来看, I_i 值均未超出各自中心线的上下限。数据质量特性的分布基本上具有对称性和集中性, 呈现出随机性因素的统计规律。但图 1A 中 I 图的数据排列出现了 5 点单调链的集中趋势, 说明该分析测量体系的测试过程容易发生异常变化, 需要随时注意该体系的稳定性。图 1B 用来观察数据的离散程度。一般情况下, 先观察该图, 若发现有不稳定的因素, 可以怀疑测量体系易处于非统计控制状态。此时再与 A 图进行比较, 获得一个较全面的分析, 以衡量测试数据的质量。

图 1B 某 R_M 值极接近界限, 说明了质量工序状态的非正常性。即使过程中未发现系统和过失误差, 也需要做技术调查。究竟异常情况属何原因, 应与均值水平 A 图同时观察进行分析。图中的 R_M 值波动于其控制限之间, 似乎仅受随机性因素的影响。但该值过小, 也会造成测量的灵敏度或分辨率的不足, 觉察不出真误差 ξ (即单位测定值 I_i 离开真值 μ 的偏差) 与该值之间的微小差异, 这并不足以证明差异不存在, 此情况应引起注意。

关于对随机因素的影响无须做过多的研究和处理, 关键的着眼点在于解决其总体对测量结果的综合效应。

3.3 I_w 值叠加

本研究采用 I_w 值叠加的目的在于提高平均值位移检测的灵敏度, 可以相应反映出测量体系精度偏移的微小变化情况, 便于观察和分析今后实际测试水平的趋势及其变化规律。

I_w 叠加式中的 λ 为比重权数的加权计算, λ 取值是随远、近期数据资料对预期值影响情况而定, 一般建议其取值为 0.4。每一值是现值和前值的加权平均, 不同测量次数的权数对其平均值的大小起着权衡轻重的作用。测值的 R_M 越小, 相应的 λ 就越大, λ 越大, 说明对应的测定值越可信。

在实际测量中, α 和 β 两类误差的同时存在, 对测试结果可靠性的评定就是一件复杂的事情。经极力消除或改正一切明显的系统误差之后, 每次测量结果仍会出现一些无规律的随机性变化。通过 I_w 值的叠加检测, 就容易反映出影响特性的变化情况。由此讨论分析, 可得出以下结论。

一个 ξ 不大而 R_M 也不大的测量, 有可能比 ξ 为零而 R_M 大的测量更可靠。因为并不总有机会进行大量多次的测定, 不能总是把希望寄托于平均值的可靠性, 应力求每一单次测量都相当可靠。因此, 从这个意义上也可以说, 图 1 中 I_w 值的叠加是反映测定值 I_i 可信程度的范围标志, 以用来帮助观察 I_i 值偏移的微小变化, 加强对随机因素的预测控制, 缩小测试质量的波动范围, 最终达到提高分析测量体系稳定性和精度的目的。

3.4 数据一致性分析

QC 阶段测试数据的分布无须要做烦冗细致的检验, 利用较为简捷的判据检查即可。这些判据实质上仍是以测试分布是否离开正态作为基础的。因此, 在对正态分布的假设是否适宜存在疑虑时, 可以采用 t/F 检验和 χ^2 检验。

尽管第一阶段 QC 测试数据的 $I-R_M$ 控制图分析, 其数据排列趋势存在体系不稳定的预兆, 但

经过 t 和 L 检验,前后两个阶段的测试数据都不存在着系统误差,拟合的函数也近似于母体函数, R_M 值与方法规定的精密度之间不存在显著性差异。经进一步的 $F_{0.05}$ 检验,达到了合并测试精度的预期目的。

从开始取样、测试、整理数据、分析作图,一直到判断整个过程是否处于统计受控,都要认真对待。若过程处于受控状态,则可将测试质量保持在相应的水平上继续进行;若处于非受控状态,应暂停测试,追查原因,采取措施,收集数据再次做 $I-R_M$ 图进行分析,以判断此时的过程是否处于统计控制状态。待整个测试过程完全恢复正常后,方可进行统计检验。

3.5 SQA 动态受控图的建立

处于统计控制状态下的独立分析测量体系,需要组成一个合理完整的跟踪受控模式,其精度以 QC 两个分析过程的统计平均合并值 $\bar{R}_{M\text{合并}}$ 来表示。此时尽管图 2 中的 QC 测试数据点增多,但仪器的分析测量体系依然未改变。

仪器统计受控模式图不是一成不变的,使用一段时间后,应根据实际质量水平对 \bar{I} 和 L_U 和 L_L 进行修改,所以要定期地采用下一批 QC 留存样品,再次对测量体系进行考核。随着现有的 QC 样品快要用完,且分析体系的稳定性不受怀疑时,就该准备启用新批 QC 样品。由于两批样品的特性值不同,在其转换前,需同时进行一段时间的测试,目的在于确保样品质量的跟踪性。在保证两批数据 \bar{I} 和 \bar{R}_M 一致性的前提下,对 R_M 总体质量分析图进行合并,合并后组成 SQA 动态受控图,即可指导下一阶段的 QC 测试工作,进行仪器分析测试性能的跟踪控制检查。

4 结论

(1) 本研究提出的 SQA 受控模式特别强调不仅是对数据的最后统计分析,而是在开始收集测试数据时,就应该充分运用 SQA 技术的基本原则,才能达到假说预期结论的科学性和准确性。

(2) SQA 统计受控模式的应用,可以帮助实验室建立自己的分析仪器测试性能,随时动态地对测量体系运行的周期变化做跟踪控制和管理,验证所计算的 \bar{R}_M 和 \bar{I} 是否代表着日常测量体系的测试性能,以便察觉潜在的隐患,提出相应的改进措施,最终确保分析测量体系始终处于在统计受控的状态下。

(3) SQA 技术方法直观简便,对被研究的对象有一个相对全面系统的了解,是确保分析测试实验室产生优秀质量数据的一种有效控制方法。SQA 技术的推广,最终会达到“实验室质量活动始于受控图,亦终于受控图”的预期目的。

参考文献

- [1] 王斗文,万秉忠.统计质量保证技术在分析测试实验室内部质量控制中的应用[J].分析测试学报,2001,20(2):42-46.
- [2] Annual book of ASTM Standards. *Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance*[S]. ASTM D6299. West Conshohocken, PA, ASTM 2000. 514-533.
- [3] Hunter J S. The Exponentially Weighted Moving Average[J]. *Journal of Quality Technology*, 1996, 18(4): 203-210.
- [4] ISO/REMCO N281. *Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Collaborative Studies*[S]. FDA HFS500, ANSI. GENEVA, International Organization for Standardization, 1994. 22-24.

Quality Control Analysis for AAS Measurement System

WANG Dou-Wen ZHAO Heng-Ying ZENG Ze NIE Dong-Rui

(Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian, Liaoning 116001, P. R. China)

Abstract

This practice provides information on conducting program to monitor and control on-going stability, precision and bias performance of selected AAS measurement systems using statistical quality assurance (SQA) techniques. SQA techniques can be used to continuously monitor the condition of analytical measurement systems and will be helpful for establishing and assuring the data quality potential measurement system improvement.

Key words Statistical Quality Assurance, Site Reproducibility, I-Moving Range Control Chart.

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 2

冒牌商品与“挂名主编”

提起冒牌货,人们都深恶痛绝。所谓冒牌货,金玉其外,败絮其中是也。随着商品经济的发展,冒牌“家族”不断发展壮大,其子孙们在物质领域里异常活跃,在精神领域里也不甘落后。

主编者,无疑是一本书的总设计师,他的职责应是:(1)对全书的主导思想、体系、结构,乃至主要观点提出自己的总体设想;(2)对作者队伍进行筛选;(3)负责该书的统稿、修改,进行最后把关;等等。舍此之外的“主编”们,恐怕其中的多数不过是“挂名主编”而已!

“挂名主编”有这样两种主要表现形式:

其一,请名人当主编。

因自己的知名度不够,为了提高大作的身价,也借以提高自己,把某某名人捧到主编的位置上,自己作为副主编出现。一些知名人士对此也津津乐道,既可以借别人的成果出风头,又可得到一笔相当可观的稿酬,高兴了看看稿子,不高兴点头应允就是了,不费吹灰之力,何乐而不为?这种形式的“挂名”称之为互相利用。

其二,请某领导作主编。

近两年来,图书市场不景气,学术著作订数暴跌,一些穷秀才们既无权,又无钱,想出书比登天还难。俗话说:车到山前必有路,秀才们想到近年来时髦起来的“挂靠”,就来个“挂靠”试试吧。请某某书记、某某局长来当主编,既可得到一大笔科研经费,又可以通过领导机关发个文,解决发行困难,可谓一箭双雕。一些领导也可借此往自己脸上贴贴金,以示自己尊重知识、学识渊博。这种“挂名”可称权力与知识的等价交换。

“挂名主编”名目繁多,花样不断翻新,但总归是冒牌货。在下斗胆说一句:这是文化界的一种不正之风,希望出版界同仁给予高度重视,也希望那些“挂名主编”们自重。

(原载 1990 年 2 月 21 日《新闻出版报》,作者:隋新,本刊有删节)