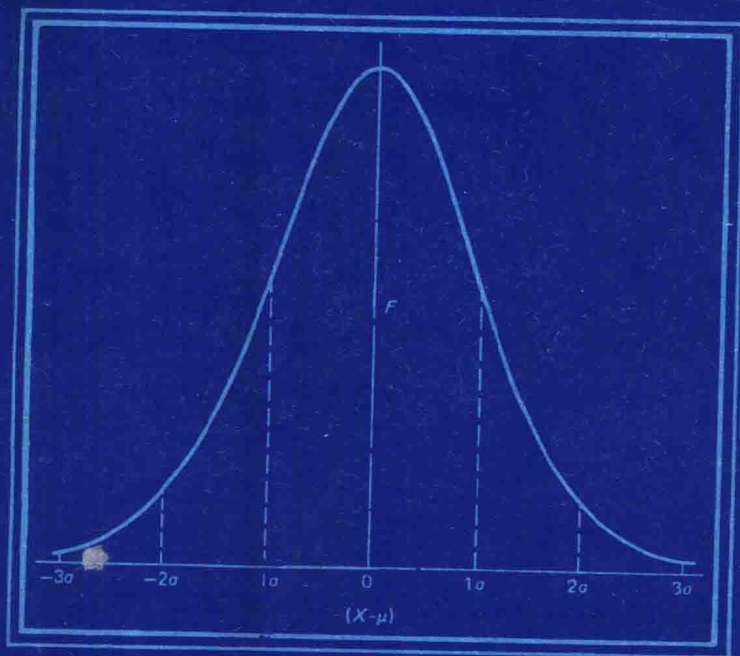


分析化学实验室 质量保证手册

FEN XI HUA XUE SHI YAN SHI
ZHI LIANG BAO ZHENG SHOU CE

■ 徐立强 译



■ 上海翻译出版公司



0652.1
/893

分析化学实验室 质量保证手册

[美] J. P. 杜克斯

徐立强 等译校

上海翻译出版公司

James P. Dux
Handbook of Quality Assurance for the
Analytical Chemistry Laboratory

Van Nostrand Reinhold Company 1986

本书根据美国范诺斯特兰德·雷利霍尔德公司1986年版译出

分析化学实验室质量保证手册

(美) J.P.杜克斯 著

徐立强 等译校

上海翻译出版公司

(上海复兴中路597号)

新华书店上海发行所发行 上海南华印刷厂印刷

上海沪江电脑科技排印公司排版

开本 850×1156 1/32 印张3.75 字数102,000

1988年7月第1版 1988年7月第1次印刷

印数 1—3600

ISBN 7-80514-331-1

0.80 定价2.25元

序 言

四十多年前，当作者刚从事于分析化学工作时，如果将“质量保证”或“质量控制”等术语应用于化学分析，人们也许会茫然而不知所措。在那些年代，绝大多数的分析是由所谓“湿分析”定量方法，如重量法和滴定法进行的。当时唯一应用的分析仪器是带滤光片的比色计，人们对比色法总有怀疑，认为只有当经典方法不适用时才能使用比色法。众所周知比色法的准确度为 $\pm 5\%$ ，这比经典方法的准确度约差10倍。

那时由于强调经典的湿分析法技术，因而所有的实验室工作人员都是有学位的化学家。人们认为只有通过大学四年的化学的全部课程学习才能获得实验室所需要的知识和技能。除了一些服务性工作，诸如洗涤玻璃器皿、煮咖啡等杂活，实验室一般不会雇用技术员或没有学位的人员。

由于职业化学家使用精密度好的分析方法的结果，实验室数据很少出现问题。即使偶尔有之，只要对样品重新分析一次就足以证明原来的结果是否正确，并查出错误的原因。那时数据的统计分析是简单的，例如，重复分析（通常三次）的“平均偏差”就是确立精密度习惯方法。

与现代分析化学实验室相比，差异是显著的。在今天的实验室里，大多数分析常常是由没有学位的“技术员”用仪器分析方法完成的，而分析化学家是在一个或几个深奥的仪器技术方面的专家或监督人，这些技术目前还没有降低到技术员能操作的水平。当然，除此之外，分析化学家必须能够解释所产生的数据。

有两个因素引起这种转变。最明显的是随着电子技术的革命以及性能优良的结构材料的出现，研制了更复杂的分析仪器。其

次，也许更重要的是因为需要提高实验室中的生产率，即每工时美元所进行的分析次数。老的经典分析技术劳动强度大，而现代的仪器分析技术则仪器昂贵。在过去，人工成本的增加远比仪器资本的增加要快，这就吸引人们通过仪器的投资来提高生产率。

仪器改进的另一个结果是获得更低的检测限。老的经典方法的检测限一般在 0.001% 或 10ppm 级。现代的分析仪器对某些污染物的检测限达 ppb 级，在某些场合利用特殊技术，检测限可达 ppt 级。其结果是人们对环境污染的程度、食品的污染、工厂工业卫生及类似在公众中流行的“化学品恐惧症”的兴趣大大增加。人们一般还未认识到这些影响的基础是最近二、三十年中分析技术的进展。

当然，结果是政府行政机构、消费者集团及工会对工业界的压力增大，要求工业界尽可能地降低对外部环境、工厂环境及食品的污染。为了达到这些目标，已花费几十亿美元，目前还在继续耗费巨资。

这些因素，包括非专业人员的增加、仪器复杂性的增加、极低的检测限（与之并存的沾污可能性的增加）以及最为重要的是为获得分析数据所耗费的巨资，组合集中成一个焦点，就是对实验室所产生数据质量的要求日益提高。一个众所周知的舞弊案件就是涉及欺骗性的实验室数据，这导致美国食品与药物管理局颁布“好的实验室实践”规定或者简称 GLP's，这规定已被美国环境保护局所采纳。特别是那些涉及实验室之间方法比对研究的专业分析化学家已经知道不同的实验室用同样的方法分析同一样品，结果的差异是如何的令人诧异。

这些进展迫使实验室负责人建立质量保证体系来维持质量控制和用文件阐明质量保证程序。不幸的是，当将质量保证应用于分析化学实验室时，在技术文献中并不十分明确，且在分析化学的教学中也并不是作为通常的教学内容一部分来讲授。这方面的文献大多数七零八落，有些互相矛盾，且从理论上论述较多。本书可作为实验室负责人的手册，他们借此就能设计一个质量保证

计划，以满足分析委托人和实验室主管领导的需要，并被由他所管辖的技术人员所接受。

James P. Dux

译 序

鉴于科学技术的迅速发展，分析技术的应用深入至各个领域，大量钱财耗费于工业生产、科学研究及环境卫生监督等等，它们所获得的成果在质量上应有所保证，而分析技术恰是它们的“眼睛”，分析数据质量的好坏直接影响生产及科学技术实验的结果，关系非常重大。由于分析工作中采集了大量样品，参加分析工作人员面广且技术水平程度不一，近代仪器分析使用的复杂性以及痕量分析应用的普遍性，为获得分析数据耗费了巨资，因此对实验室提供的分析数据质量要求日益增加，分析数据质量控制与质量保证就成为重要的管理问题，建立分析数据质量保证体系，有着重大实用意义。

本书从实用出发，介绍分析化学实验室中建立质量保证体系的方法。从数理统计理论基础对分析数据和质量进行评价，用质控图解形式，简明扼要的方法对实验室分析数据进行控制。为了保证实验室分析数据质量对分析方法的审定与选择、仪器设备的校准、人员的培训以及计算机的应用等等，为达到这目的还要建立必要的文件系统，本书都作了详尽的叙述。它为我国分析工作者及管理人员提供有用的参考书籍。译者感到在国内有关分析部门建立这样严格的质量管理与质量控制体系以达到质量保证是非常需要的。本书奉献给国内同行，广大分析工作者，有关管理人员及大专院校分析化学专业师生作为参考用书。

参加本书翻译有俞志鹤、沈王兴、徐立强及施政娟，总校徐立强，二校黄慧明及熊庆华。

译者

1987年12月12日

目 录

序言.....	1
译序.....	4
第一章 质量控制与质量保证.....	1
第二章 数理统计基础.....	7
第三章 质量控制统计技术.....	16
第四章 分析方法.....	29
第五章 仪器设备的校准和保养.....	44
第六章 质量保证的文件编制.....	54
第七章 计算机和质量保证.....	70
第八章 质量保证计划的制定.....	81
第九章 实验室鉴定	101

第一章 质量控制与质量保证

过去几年里,“质量”、“质量控制”和“质量保证”这些词几乎成了美国人的口头禅。这主要是由于在当今世界市场上,特别是在照相机、家用电器以及汽车方面日本人的有力竞争。日本人已将质量控制和质量保证这两个孪生的概念及合理的价格视作控制市场的基本要素,因而成功地在这类产品市场上取得了统治地位。

然而,鲜为人知的是,日本人采用的质量控制的概念和技术起源于本世纪三十年代美国。那时,为控制和保证流水线生产操作过程的质量,产业工程师建立了一些必要的统计规则。在第二次世界大战期间,由于许多工人培训仓促,生产过程又常常翻新,因而质量控制是必不可少的。正是在这个时期,质量控制技术得到了广泛应用。

乍一看,人们似乎乐于将分析实验室比作一个生产过程,并假定使用同样的质量控制和质量保证原理。实验室收到的样品可以设想为生产中使用的原材料。对原材料进行一系列的操作加工后,产生一个“产品”即分析报告。在实验室中,许多质量控制和质量保证技术,如控制图、仪器校准,在形式上与生产过程中使用的相似。然而,这种类推不能滥用。比如,进入实验室的原材料样品不是均匀的,得到的“产品”也不是一个直觉的实体,而是有关这原材料的信息,可用好几种不同的方式来利用这信息。用来控制和保证实验数据质量的技术与生产过程中所使用的控制和保证质量技术是类似的,但在应用与解释方面有些细微的差别。此外,大多数实验室操作类似加工车间的操作,而不象流水线。

在分析化学文献中,“质量”、“质量控制”、“质量保证”这些术语常常不很严格地引用。在人们的想象中,分析数据的“质量”是

一个直观的、不需定义的概念。事实上，文章作者或演讲者所指的质量含义可能会与读者或听讲者头脑中的质量含义不相一致。因此，赋予术语“质量”一个明确的概念以应用到实验室中是有益的。通常在讨论质量控制与质量保证时，应该牢固掌握三层意思。

首先我们要讨论的是数据本身的质量。单个数据，如一个分析结果的质量可以简单地用准确度来衡量。所谓准确度是分析值与被测定物质的真实浓度值的接近程度。事实上，单个分析数据的质量在数学上可定义为：

$$Q = 1 - |X - T| / T \quad (1-1)$$

这里 X 是测定值， T 是真值。假如 $X = T$ ， $Q = 1$ ，表示测定值完全正确或质量最好。如果 $X = 0$ 或 $X = 2T$ ，则 $Q = 0$ ，表示质量最差。公式(1-1)同样适用于 $X > 2T$ 时得出 Q 为负值的情况。问题是，大多数的分析真值 T 未知，因而单个分析数据的质量也不得而知。

再深入一步我们会遇到与分析方法有关的质量问题。一种方法的质量是免于系统误差或偏差的程度和免于偶然误差的程度的函数。在这些参数中，免于偏差的程度，常被称为方法的“准确度”；免于偶然误差的程度，被称为“精密度”。然而，应该注意到，用在这里的“准确度”一词的含义稍不同于上述曾定义的“准确度”。数据本身的“准确度”是指测定值与真值的吻合程度，不考虑 X 与 T 之间的差异是由系统误差引起还是由偶然误差引起。换句话说，一个没有系统误差但有大的偶然误差的方法所产生的结果的准确度可能远低于一个有小的系统误差和偶然误差的方法所产生的结果的准确度。这种把产生准确度低的结果的第一种方法认为准确度高，而把产生准确度高的结果的第二种方法认为准确度低的做法在逻辑上显然是荒谬的。本书采用第一种方法定义准确度，即 X 与 T 的接近程度。

另一个词义学上的困难来自精密度一词。通常，精密度是用标准偏差这个术语来定义，或由标准偏差衍生出来的 95% 或

99%置信限来定义。但是，方法越精密，标准偏差越小。换言之，精密性是标准偏差的反函数。因此，标准偏差实际上是一个方法的不精密度的测度。

许多分析技术文献致力于评价分析方法的质量。当一个分析方法建立起来后，富有实践经验的分析专家使用最好的仪器设备，在完美的条件下进行试验，取得实验数据，并进行评价以确定其免于系统误差的程度和方法的不精密度。这种类型的评价对于两个分析方法的比较是有用的。但对于日常分析方法。考虑到不熟练的分析工作者及所有存在于现实世界的人为误差的可能性，这种类型的评价对于所获结果的质量(准确度)没有多大关系。

上述讨论引导我们理解质量这个词的第三层意思，即分析体系的质量。在整个分析体系里，我们必须考虑所有影响分析结果的主客观因素。在两个配备着相同仪器，同等学历和经历的实验员的实验室里所产生的数据质量(准确度)可能会有天壤之别。这种差别取决于实验室的监督或管理的不同。换句话说，这种差别是由于质量控制的组织以及在质量控制中所投入的人力的不同。“质量”这词的这层意思是本书讨论的主题。

一. 质 量 控 制

本书所用的“质量控制”可以定义为：为保证实验室中得到的数据的准确度和精密度落在已知的概率限度内所采取的那些措施。注意，在这里没有提到具体的准确度、精密度标准，只要求达到一定的置信水平。在某一个给定的分析测试中所取得数据的质量水平可能与许多因素有关。这些因素有费用，置信度、仪器设备状况、安全性和速度等。一般情况下，追求远远大于实际要求的数据精确度是不值得的。假如一台机器每小时生产几千磅产品，而一个控制分析方法要花几个小时的时间得出一个数据。那么，在等待分析结果的同时，也许有几千磅的废品已经生产出

来。在这种情况下，只要用于控制目的的分析质量即可，宁可采用质量较低的、速度较快的分析方法。重要的是，实验主管人员应该清楚他所要的数据准确度的限度。这就是质量控制的目的。

二. 质量 保 证

尽管质量控制是质量保证方案中的一个核心内容，但后者还包含远比控制质量的技术措施多的内容。质量保证系由一个系统组成。借助于该系统，实验室就能向委托人和其他外界调查单位如政府部门、鉴定机构等保证实验室所产生的结果经过考核并达到一定的质量。质量保证首先取决于文件编制来达到下列目的：

(a). 证明质量控制工作确实是在执行。例如，质量控制可以规定：凡是使用 pH 计，必须在使用当天用标准溶液进行校准。质量保证规定分析工作者必须在记录本上记下 pH 计校准的日期、实验数据和 pH 计出现反常的任何迹象。

(b). 保证数据的责任性。报告出去的数据事实上代表了接到的或收到的样品的分析结果。换言之，为预防样品互混，已经采取了安全措施。

(c). 保证所报告的数据的可追溯性。对每一个所报的结果都应该很容易地查到当时测试的分析者姓名、原始数据、采用的分析方法、所使用的仪器及仪器工作条件和当时分析过程中质量控制措施的实行情况。

(d). 证明采用什么样的合理的预防措施以避免数据伪造的可能性。即数据在过一段时间后不容易被窜改。例如，尽量使用装订好的记录本，不要用活页纸或螺旋铁丝装订成的记录本。

三. 质量保证和实验室管理

应该明白，建立和保持一个好的质量保证方案是一项管理方面的任务，必须体现一种自上而下管理的义务。当今社会，分析

实验室有多重功能。一些实验室属于某产业组织的一部分，另一些是独立测试实验室，还有一些属于研究和发展组织或附属于政府部门。对所有这些实验室，质量保证都很重要。但有时很难使上级管理部门，特别是财政部门确信一个好的质量保证方案的必要性。原因是质量保证是项花钱的事，单纯从经济效益角度看，很难使他们认为用于质量保证的开支是合理的。在这个意义上说，质量保证方案与安全措施类似。只有以防止灾难为名，安全措施才得以批准。质量差的实验数据所造成的后果比没有数据还要糟糕，因为它往往会导致对分析结果错误的自信，或根据这些数据所采取的对策又造成危害更严重的错误。“保证”等价于“保险”，因为它代表了一种比较廉价的防范上述错误的措施。上级管理部门必须明确告诉所有的下属实验室：它支持好的质量保证方案，同意负担其费用。

象本书所述的质量保证计划一旦实施，实验工作人员往往会畏缩不前。一个原因是质量保证代表了一种新的工作方式，而人的天性是安于现状。另一个原因是它意味着取得同样数量的结果要化更多的劳力，多化的劳力只是向他人保证该实验室所做的工作是优秀的。第三个原因，质量保证需要大量的日常文书工作，人们必须阅读、评价、归档并作出相应的对策。而实验室工作者由于受教育与性格的影响，习惯于与物即仪器设备打交道。他们讨厌将时间化在日常文书工作上。

然而，依笔者经验而言，一个好的质量保证计划一旦被批准并实施，总会使人产生一种日益增进的工作干劲和自豪感。因为你在实验过程中，始终会感到质量保证计划在保证正常地进行着分析测试。有了一个好的质量保证计划，分析者不仅知道他所得结果的质量，而且有数据来证明这一点。也许将来有一天，当委托人或其他部门，甚至在一场法律诉讼过程中对分析结果提出质疑时，分析者可以以质量保证方案为武器，有力地捍卫自己的分析结果。

参 考 文 献

1. Kirchmer, C. J., Quality Control in Water Analysis, Environmental Science and Technology, 17: 174A-184A(1983).

第二章 数理统计基础

一般认为，任何种类的测定都不可避免地会受到误差的影响。诚然，如果一次分析得到的实验数据与真值或预期的数值完全吻合，那么，富有知识的科学家会认为这是偶然的，或认为是由于忽略了测试设备的检测能力的缘故，即没有考虑有效数字。经过训练，科学家或工程师会利用读数、刻度校准、绘制精确的图表，掌握提高仪器读出的有效数字的方法。但是，即使仪器设备或进行最终测量的化学操作过程中不存在内在的误差，在最后得出的分析结果中总会有误差存在的可能性。目前带有数字显示的仪器中，仪器本身能确定结果的最大有效数字，但其最后一位仍是不确定的。

测定误差通常分为两大类。一类是“原因可指出”的误差，一般称为“系统误差”。这种误差总有方向性，或正或负，正负的数值往往相同。引起这类误差的原因能被找到。例如，仪器的校准有错误或没有校正试剂空白。一般讲，对一个已知浓度的试样进行分析能够检出分析方法的系统误差。例如改变分析方法的操作步骤或改变最终结果的处理方式可以使这类误差得到纠正。

另一类的误差是“偶然误差”。这类误差的原因往往不知道，是由随机变动所引起，就象在仪器显示装置上所读出的结果那样。正是在这些偶然误差的测量与控制上，数据的数理统计评价技术才得到了最大的应用。

与质量控制有关的分析工作者，起码应该熟悉、掌握数理统计方法在数据的处理评价中的应用。分析工作者没有必要掌握有关的数学关系式的推导，但关键要理解得到的数据的真正含义。本章，我们省略数学关系式的推导，着眼于应用。很幸运，数学

处理很少涉及基本代数以外的知识。

假如一个大而均匀的样品，用某种分析化学方法重复测定 n 次，得到 n 个数据。这 n 个数据集中在一个从最小值到最大值的数值范围——极差内。假如 n 足够大，一般情况下这些数值将形成一个围绕极差中点的数（核心）的数据群。换言之，离极差中心越远的数值个数越少。

分析数据集中的趋势和分散的程度是两个重要的参数。衡量集中或向心趋势最常用的方法是算术平均值，或称数据的平均值。方法很简单，数据的总和除以测定次数 n ：

$$\bar{X} = (X_1 + X_2 + \cdots + X_n) / n = (\sum X_i) / n \quad (2-1)$$

多数人直观上认为平均值总是比任何个别数据更能代表真值的估计值。除此之外，还有几种度量数据向心趋势的方法，如中位数、众数。中位数就是中间值，它是居一组数据中间的数值（在它的前半部的数值较它大，后半部较它小）。众数是一组测定数据中出现次数最多的某一数值。然而就分析化学的质量控制而言，平均值是最常用的。如果数据的变动真正是随机的，那么平均值、中位数、众数三者合而为一。

度量数据离散趋势即数据的分散性同样有许多方式。一种方式就是上面已定义过的极差。极差很有用，但它受到异常大小的值的影响很大。

在实际工作中，就大多数数理统计方法而言，衡量分散度的最有用的方法是标准偏差或均方根偏差。数学上定义为：

$$s = [\sum (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)]^{1/2} \quad (2-2)$$

另一种用于统计学中的衡量数据分散度的有用方法是方差。方差是标准偏差的平方：

$$v = s^2 = [\sum (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)] \quad (2-3)$$

反过来，我们继续讨论 n 个实验数据。假定 n 值很大，比如大于 100，又假如 n 个数据以频率分布作图，即以某一个数值出现的次数对这个数值本身作图。得到的曲线大致如图 2-1。这条

曲线有许多名称，如正态分布、正态曲线、高斯曲线或高斯分布、钟形曲线等等。

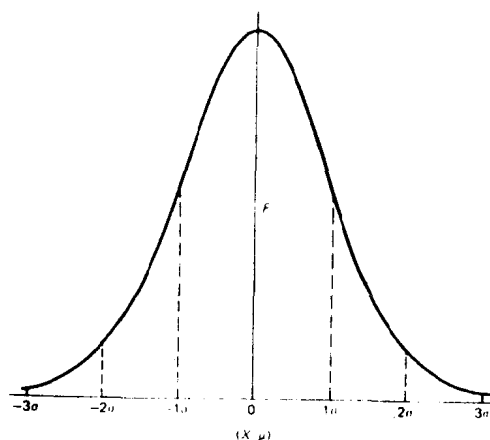


图 2-1 正态分布图

这条曲线很重要，许多自然现象，如化学分析的结果，假如引起结果变动的内在因素确实是偶然的，并且变动的概率与变动的大小成反比，那必将会得出这种类型的曲线。假如变动真正是随机的，发生正负变动的机会均等。假如变动的发生概率反比于变动的大小，那么大变动发生的概率要比小变动低。

正态分布是一条如图 2-1 那样的曲线。这条曲线可以用带有两个参数即 μ 和 σ 的数学表达式来描述。符号 μ 代表所有数据的总体（或称全体）的平均值。换句话说， μ 是无限次的测定结果的平均值，即假定 $n = \infty$ 。符号 σ 对应于计算得到的标准偏差。曲线的方程为：

$$F(X) = (1 / (2\pi)^{1/2} \sigma) \exp[-(X - \mu)^2 / 2\sigma^2] \quad (2-4)$$

这里， $F(X)$ 代表测得 X 值的频率。

对此式进行积分，结果表明，在曲线下的总面积中有 68.26% 的面积落在以平均值的两侧各一个标准偏差 ($\pm \sigma$) 范围