



CNAS—GL003

能力验证样品均匀性和稳定性评价指南

Guidance on Evaluating the Homogeneity and Stability of Samples Used for Proficiency Testing

版权声明

本文件版权归中国合格评定国家认可委员会（CNAS）所有，CNAS 对其享有完全的著作权及与著作权有关的权利。

在遵守《中华人民共和国著作权法》及其他相关法律法规的前提下，机构及人员等可免费使用本文件进行非商业性的学习和研究。

未经 CNAS 书面授权准许，禁止任何单位和个人复制、传播、发行、汇编、改编、翻译或以其他方式对本文件再创作等，侵权必究。

CNAS 网站：www.cnas.org.cn

中国合格评定国家认可委员会

能力验证样品均匀性和稳定性评价指南

1. 前言

比对样品的一致性对利用实验室间比对进行能力验证至关重要。在实施能力验证计划时，组织方应确保能力验证中出现的不满意结果不归咎于样品之间或样品本身的变异性。因此，对于能力验证样品的检测特性量，必须进行均匀性检验和（或）稳定性检验。

对于制备批量样品的检测能力验证计划，通常必须进行样品均匀性检验。对于稳定性检验，则可根据样品的性质和计划的要求来决定。对于性质较不稳定的检测样品如生物制品，以及在校准能力验证计划中传递周期较长的测量物品，稳定性检验是必不可少的。

对于均匀性检验或稳定性检验的结果，可根据有关统计量表明的显著性或样品的变化能否满足能力验证计划要求的不确定度进行判断。本指南为这种判断和评价提供了指导。

2. 适用范围

本指南适用于 CNAS 能力验证计划中的样品均匀性和稳定性检验，也可为其他机构实施能力验证计划提供参考。

3. 参考文件

下列文件中的条款通过引用而成为本文件的条款。以下引用的文件，注明日期的，适用仅引用的版本；未注明日期的，引用文件的最新版本（包括任何修订）适用。

ISO/IEC 指南 43-1 《利用实验室间比对的能力验证 第 1 部分：能力验证计划的建立和运作》（GB/T 15483.1）

ISO 13528: 2005 《利用实验室间比对的能力验证中所用的统计方法》

ISO 指南 35 《标准物质定值——一般原则和统计原理》

CNAS-RL02 《能力验证规则》

4.均匀性检验

4.1 均匀性检验的要求和方法

4.1.1 对能力验证计划所制备的每一个样品编号。从样品总体中随机抽取 10 个或 10 个以上的样品用于均匀性检验。若必要，也可以在特性量可能出现差异的部位按一定规律抽取相应数量的检验样品。

4.1.2 对抽取的每个样品，在重复条件下至少测试 2 次。重复测试的样品应分别单独取样。为了减小测量中定向变化的影响（漂移），样品的所有重复测试应按随机次序进行。

4.1.3 均匀性检验中所用的测试方法，其精密度和灵敏度不应低于能力验证计划预定测试方法的精密度和灵敏度。

4.1.4 特性量的均匀性与取样量有关。均匀性检验所用的取样量不应大于能力验证计划预定测试方法的取样量。

4.1.5 当检测样品有多个待测特性量时，可从中选择有代表性和对不均匀性敏感的特性量进行均匀性检验。

4.1.6 对检验中出现的异常值，在未查明原因之前，不应随意剔除。

4.1.7 可采用单因子方差分析法对检验中的结果进行统计处理。若样品之间无显著性差异，则表明样品是均匀的。

4.1.8 如果 σ 是某个能力验证计划中能力评价标准偏差的目标值， S_s 为样品之间不均匀性的标准偏差。若 $S_s \leq 0.3\sigma$ ，则使用的样品可认为在本能力验证计划中是均匀的。

4.2 单因子方差分析（one way ANOVA）

为检验样品的均匀性，抽取 i 个样品 ($i=1、2、\dots、m$)，每个样在重复条件下测试 j 次 ($j=1、2、\dots、n$)。

每个样品的测试平均值
$$\bar{x}_i = \sum_{j=1}^n x_{ij} / n_i$$

全部样品测试的总平均值
$$\bar{x} = \sum_{i=1}^m \bar{x}_i / m$$

测试总次数
$$N = \sum_{i=1}^m n_i$$

样品间平方和	$SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$	均方	$MS_1 = \frac{SS_1}{f_1}$
样品内平方和	$SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	均方	$MS_2 = \frac{SS_2}{f_2}$
自由度	$f_1 = m - 1$		
	$f_2 = N - m$		
统计量	$F = \frac{MS_1}{MS_2}$		

若 $F <$ 自由度为 (f_1, f_2) 及给定显著性水平 α (通常 $\alpha=0.05$) 的临界值 $F_\alpha(f_1, f_2)$, 则表明样品内和样品间无显著性差异, 样品是均匀的。

4.3 $S_s \leq 0.3\sigma$ 准则

从能力验证计划制备的样品中随机抽取 i 个样品 ($i=1, 2, \dots, m$), 每个样在重复条件下测试 j 次 ($j=1, 2, \dots, n$)。按 4.2 款计算均方 MS_1 、 MS_2 。

若每个样品的重复测试次数均为 n 次。按下式计算样品之间的不均匀性标准偏差 S_s :

$$S_s = \sqrt{(MS_1 - MS_2)/n}$$

式中: MS_1 — 样品间均方;

MS_2 — 样品内均方;

n — 测量次数。

若 $S_s \leq 0.3\sigma$, 则使用的样品可认为在本能力验证计划中是均匀的。式中 σ 是能力验证计划中能力评价标准偏差的目标值。

5. 稳定性检验

5.1 稳定性检验的要求和方法

对于某些性质较不稳定的检测样品, 运输和时间对检测的特性量可能会产生影响。

因此，在样品发送给实验室之前，需要进行有关条件的稳定性检验。

当检测样品有多个待测特性量时，应选择容易发生变化和有代表性的特性量进行稳定性检验。

稳定性检验的测试方法应是精密和灵敏的，并且具有很好的复现性。

稳定性检验的样品应从包装单元中随机抽取，抽取的样品数具有足够的代表性。在校准能力验证计划中，测量的物品需在参加实验室之间传递，作为被测特性量的监控，在计划运作的始末或期间应作稳定性检验。

稳定性检验的统计方法有 t 检验法、 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 准则法等。 t 检验法通常用于比较一个平均值与标准值/参考值之间或二个平均值之间是否存在显著性的差异。检验者可根据样品的性质和工作要求选用某一方法。

5.2 t 检验法

5.2.1 一系列测量的平均值与标准值/参考值的比较

按下式计算 t 值：

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu| \sqrt{n}}{S}$$

式中： $\bar{x}$ — n 次测量的平均值；

μ — 标准值/参考值；

n — 测量次数；

S — n 次测量结果的标准偏差。

注：为了保证平均值和标准偏差的准确度， $n \geq 6$ 。

若 $t < \text{显著性水平 } \alpha$ （通常 $\alpha = 0.05$ ）自由度为 $n-1$ 的临界值 $t_{\alpha(n-1)}$ ，则平均值与标准值/参考值之间无显著性差异。

5.2.2 二个平均值之间的一致性

按下式计算 t 值：

$$t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}$$

式中： $\bar{x}_1$ — 第一次检验测量数据的平均值；

$\bar{x}_2$ — 第二次检验测量数据的平均值；

s_1 — 第一次检验测量数据的标准偏差；

s_2 — 第二次检验测量数据的标准偏差；

n_1 — 第一次检验测量的测量次数；

n_2 — 第二次检验测量的测量次数。

注：为了保证平均值和标准偏差的准确度， n_1 和 n_2 均 ≥ 6 。

若 $t < \text{显著性水平 } \alpha$ （通常 $\alpha = 0.05$ ）自由度为 $n_1 + n_2 - 2$ 的临界值 $t_{\alpha(n_1+n_2-2)}$ ，则二个平均值之间无显著性差异。

5.3 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 准则

若 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 成立，则认为被检的样品是稳定的。

式中： $\bar{x}$ —— 均匀性检验的总平均值

$\bar{y}$ —— 稳定性检验时，对随机抽出样品的测量平均值。

注：抽样数 ≥ 3 。对每个抽取的样品重复测试 2 次，每次分别单独取样。测量方法与均匀性检验用的测量方法相同。

σ —— 该能力验证计划的能力评价标准偏差目标值。

附录 A 均匀性检验应用实例

A.1 单因子方差分析

以食用油中 BHA 的均匀性检验为例说明单因子方差分析的应用。

随机抽取 10 个样品，每个样品重复测试 2 次，测定结果见表 1。

表 1 食用油中 BHA 测试结果 (mg/kg)

测试次数 (j) 样品号 (i)	1	2
1	251.4	252.1
2	243.9	235.1
3	242.9	255.0
4	252.9	255.3
5	242.2	254.3
6	249.1	255.3
7	247.0	252.5
8	251.3	256.4
9	267.2	249.2
10	254.4	248.8
总平均值	250.82	

单因子方差分析结果见表 2。

表 2 方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	F
样品间	9	434.34	48.260	1.17
样品内	10	413.28	41.328	

F 临界值 $F_{0.05(9, 10)}=3.02$ 。计算的 F 值为 1.17，该值 $< F$ 临界值，这表明在 0.05 显著性水平时，样品中的 BHA 是均匀的。

A.2 $S_s \leq 0.3\sigma$ 准则

以大豆粉中铜含量的均匀性检验为例说明 $S_s \leq 0.3\sigma$ 准则的应用。

从能力验证计划制备的样品中随机抽取 12 个样品，每个样品重复测试 2 次，测试结果见表 3。

表 3 大豆粉中的铜含量测试结果 (mg/g)

测试次数 (j) 样品号 (i)	1	2
1	10.5	10.4
2	9.6	9.5
3	10.4	9.9
4	9.5	9.9
5	10.0	9.7
6	9.6	10.1
7	9.8	10.4
8	9.8	10.2
9	10.8	10.7
10	10.2	10.0
11	9.8	9.5
12	10.2	10.0
总平均值	10.02	

统计分析结果见表 3。

表 4 大豆粉中铜含量统计分析结果

方差来源	自由度	平方和	均方	S_s (mg/g)
样品间	11	2.5446	0.2313	0.292
样品内	12	0.7350	0.06125	

若该能力验证计划的能力评价标准偏差目标值 $\sigma=1.10$ mg/g, 则 $0.3 \times \sigma=0.330$ mg/g。

因 $S_s \leq 0.3 \sigma$, 所以对于本能力验证计划该样品中的铜含量是均匀的。