

下降。

2.3 稳定性及温度的影响 试样在上述底液中放置数日,峰电流无明显变化,同一浓度试样在不同温度下,测定峰电流基本一致(4℃~45℃)。

2.4 氯化钠作用 经实验,不加氯化钠时,峰电流

偏低,加入少量氯化钠,可提高峰电流且与试样一致。本文选择加入 0.5 mL 氯化钠溶液。

2.5 精密度 取不同浓度试样 3 份,测定结果见表 1。

2.6 准确度试验 试样加标回收结果见表 2。

表 1 精密度试验结果

| 试样序号 |       |       | 测 定 值 %  |       |       |       |       |       |       | $\bar{x}$ | s     | RSD % |
|------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| 1    | 0.382 | 0.389 | 0.393 ×2 | 0.386 | 0.369 | 0.381 | 0.371 | 0.366 | 0.367 | 0.380     | 0.011 | 0.028 |
| 2    | 0.645 | 0.611 | 0.633 ×2 | 0.627 | 0.618 | 0.620 | 0.614 | 0.599 | 0.602 | 0.620     | 0.263 | 0.424 |
| 3    | 0.916 | 0.931 | 0.900    | 0.943 | 0.938 | 0.923 | 0.892 | 0.914 | 0.941 | 0.941     | 0.02  | 0.021 |

表 2 回收率测定结果 %

| 试样号 | 加标量 mg | 回收率范围      | 平均回收率 |
|-----|--------|------------|-------|
| 1   | 0.2    | 91.6~105.8 | 100.4 |
| 2   | 0.5    | 92.0~100.6 | 95.7  |
| 3   | 0.8    | 93.7~100.1 | 97.8  |

2.7 共存离子的影响 试验表明,在含硫酸盐为 0.2 mg/10 mL 溶液中,加入 10 mg  $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{Cl}$ 、100  $\mu\text{g}$   $\text{Fe}^{3+}$ 、30 mg  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  不干扰测定,2 mg  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ , 100  $\mu\text{g}$   $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  不干扰测定。

2.8 对照试验 试样 5 份,同时用本法与铬酸钡

(GB/T 5009.42—1996) 测定法进行对比,结果  $t = 1.77 < t_{0.05} = 2.77$ ,两法测定结果无显著性差异,见表 3。

表 3 两种方法结果比较 %

| 试样编号 | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 本 法  | 0.203 | 0.157 | 0.583 | 0.713 | 0.868 |
| 铬酸钡法 | 0.192 | 0.169 | 0.600 | 0.751 | 0.871 |

参考文献:

[1] GB/T 5009—1996. 食品卫生检验方法理化部分[S].

中图分类号:R15;O657.14;O613.51 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2001)03-0019-02

尤登双样图在褪黑素检测质量控制中的应用

韩宏伟 王竹天 杨大进 王永芳  
(卫生部食品卫生监督检验所,北京 100021)

开展分析质量控制研究,制定分析质量控制措施是保障分析数据准确的重要手段。卫生部食品卫生监督检验所作为全国保健食品检测中心实验室,组织全国保健食品功效成分检测实验室参加了功效成分测定质量控制。因为褪黑素类保健食品在全国各省市都有,绝大多数的保健食品功效成分检验单位都开展了这个项目的检验工作,而且褪黑素的标准检验方法还通过了 1998 年全国食品卫生标准化委员会的评审,具有一定的科学性和可行性,所以本次质量控制选择褪黑素的测定作为质量控制的项目,尤登双样图是美国国家标准局(NBS)的分析、统计学家尤登(W.J. Youden)提出的,实验时同时测定两个试样,将结果绘制成图,所以称为双样图。它具

有简便、直观、实用的特点,是一种很好的实验室间的质量控制评价手段。

1 双样图的绘制方法 由组织者向参加质量控制的各实验室发放一对质量控制试样 A、B,这两个试样的基体、性质、组成相同,待测物的浓度相近。要求各实验室由相同人员在相同时间、地点,使用统一方法测定 A、B 两个试样,按时报告测定结果。组织者将 A、B 两个试样的测定值分别用 X 和 Y 表示,建立 X-Y 坐标图。将各参加实验室报告的 A、B 两个试样的测定值( $X_i$ ,  $Y_i$ )作为一个点标在 X-Y 坐标图上,并注明该实验室的代号;然后在 X 轴上通过平均值  $\bar{x}$  作一条与 X 轴相垂直的直线;在 Y 轴上通过

$\bar{y}$  作一条与 Y 轴相垂直的直线;两条直线的交点为中心点,即为 A、B 两个试样的测定平均值。这两条线将图分成四个象限。大量实验证明,如果一个实验室对一个试样测得的结果偏高,对另一个类似的试样也会得到偏高的结果。所以各实验室的测定值大部分分布在(- -)象限(数据偏低)或(+ +)象限(数据偏高),即沿着与 Y 轴成 45° 的方向性呈椭圆形分布。

2 质控试样的制备和测定结果 中心实验室选择了两个含量相近的褪黑素试样(分别标记为 G、P),经粉碎、混匀、过筛(20 目)后,每 5 g 试样一份,装于 10 mL 试样瓶中密封,中心实验室对其进行稳定性、均匀性测定,试样能够满足质量控制的要求。2000 年 5 月中旬下发试样,各实验室于 7 月底上报测定结果,见表 1。

3 精密度及准确度的计算 用全部测得的数据按式(1)、(2)分别计算 G、P 两个试样的平均值( $\bar{x}_G$  和  $\bar{x}_P$ )及其标准差( $S_G, S_P$ )。

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \dots\dots\dots(1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots(2)$$

因为褪黑素试样 G 和 P 的测定值接近,所以测定它们的系统误差相同,计算它们的差值  $D_i = (G_i - P_i)$  时,  $D_i$  值不包含系统误差,但包含两次测定的随机误差,可用式(3)计算  $D_i$  的标准差  $s_d$ ,以反映精密度的优劣。

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{2(n - 1)}} \dots\dots\dots(3)$$

$G_i$  和  $P_i$  之和  $T_i$  包括两次测定的系统误差和随机误差。用式(4)计算  $T_i$  的标准偏差  $s_w$ ,这是实验室间的总标准偏差,以反应准确度的优劣。

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum (T_i - \bar{T})^2}{2(n - 1)}} \dots\dots\dots(4)$$

可以用式(5)、(6)计算实验室间的系统误差  $S_b$  :

$$S_w^2 = 2S_b^2 + S_d^2 \dots\dots\dots(5)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{(S_w^2 - S_d^2)}{2}} \dots\dots\dots(6)$$

4 尤登双样图法质量控制的评价 以褪黑素试样 G 和 P 的测定均值线的交点 ( $\bar{x}_G, \bar{x}_P$ ) 为圆心,以  $1.552 S_d$  为半径作圆,从概率论上说,应有 70 % 的测点落在此小圆内,再以  $2.448 S_d$  为半径作圆,应有 95 % 的测点落在此大圆内。所以,在用尤登双样图进行质量控制评价时,将落在小圆内的测点认为是可接受的(Acceptable);而落在大圆之外的测点认为是不可接受的(Unacceptable);落在两圆之间的测点则是可疑的(Questionable)。从图 1 可以看到,2、11、13、16、20 号实验室的测定结果在大圆之外,说明这些实验室的质量控制结果有一些偏差。文献报道,双样的浓度的差别不宜过小,但也不宜过大,过大会使系统误差可能随浓度而变化,就与双样法的条件不符,双样最佳的浓度差别应在 25 %~40 % 之间。本次质控所用的褪黑素试样的浓度分别为 7.775 mg/g 和 6.121 mg/g,很好的满足了要求。

表 1 褪黑素质量控制测定结果数据表 mg/kg

| 实验室<br>编 号  | G 试样测<br>定值 $G_i$ | P 试样<br>测定值 $P_i$ | $D_i =$<br>$G_i - P_i$ | $T_i =$<br>$G_i + P_i$ |
|-------------|-------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| 1           | 8.10              | 6.10              | 2.00                   | 14.20                  |
| 2           | 6.40              | 5.50              | 0.90                   | 11.90                  |
| 3           | 7.71              | 6.16              | 1.55                   | 13.87                  |
| 4           | 7.40              | 5.60              | 1.80                   | 13.00                  |
| 5           | 7.90              | 6.40              | 1.50                   | 14.30                  |
| 6           | 7.80              | 5.70              | 2.10                   | 13.50                  |
| 7           | 7.30              | 5.90              | 1.40                   | 13.20                  |
| 8           | 8.15              | 5.93              | 2.22                   | 14.08                  |
| 9           | 7.70              | 6.00              | 1.70                   | 13.70                  |
| 10          | 7.73              | 5.71              | 2.02                   | 13.44                  |
| 11          | 8.80              | 7.10              | 1.70                   | 15.90                  |
| 12          | 7.70              | 5.80              | 1.90                   | 13.50                  |
| 13          | 7.20              | 5.40              | 1.80                   | 12.60                  |
| 14          | 7.80              | 6.70              | 1.10                   | 14.50                  |
| 15          | 7.50              | 5.90              | 1.60                   | 13.40                  |
| 16          | 8.57              | 6.78              | 1.79                   | 15.35                  |
| 17          | 7.70              | 6.70              | 1.00                   | 14.40                  |
| 18          | 7.70              | 6.40              | 1.30                   | 14.10                  |
| 19          | 7.60              | 6.60              | 1.00                   | 14.20                  |
| 20          | 8.50              | 6.50              | 2.00                   | 15.00                  |
| 21          | 7.79              | 5.78              | 2.01                   | 13.57                  |
| 22          | 8.00              | 6.00              | 2.00                   | 14.00                  |
| $\bar{x}$   | 7.78              | 6.12              | 1.65                   | 13.90                  |
| G 标准差 $S_G$ | 0.4998            |                   |                        |                        |
| P 标准差 $S_P$ |                   | 0.4629            |                        |                        |
| D 标准差 $S_d$ |                   |                   | 0.2770                 |                        |
| T 标准差 $S_w$ |                   |                   |                        | 0.6223                 |
| 系统误差 $S_b$  |                   | 0.3940            |                        |                        |
| 1.552 $s_d$ |                   | 0.4299            |                        |                        |
| 2.448 $s_d$ |                   | 0.6782            |                        |                        |

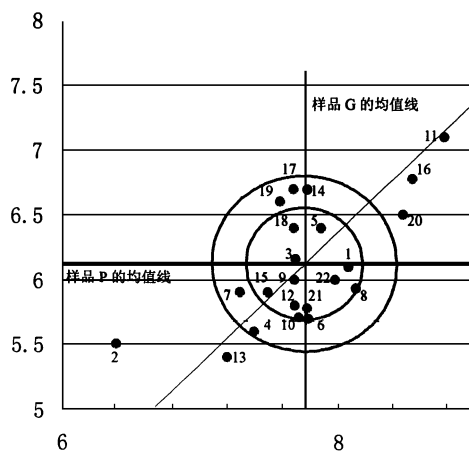


图1 实验室测定结果

表2 实验室质量控制评价表

|                    | 实验室数量 | 所占百分比 |
|--------------------|-------|-------|
| 可接受 Acceptable     | 12    | 54.6  |
| 可疑的 Questionable   | 5     | 22.7  |
| 不可接受的 Unacceptable | 5     | 22.7  |

## 5 小结 综上所述,尤登双样图适合较多的实验室

中图分类号:R15;TS218;N32 文献标识码:C 文章编号:1004-8456(2001)03-0020-03

# 《现代预防医学》杂志简介

《现代预防医学》杂志[ISSN 1003-8507/CN 51-1365/R]创刊于1975年,系卫生部主管,中华预防医学会和四川大学华西公共卫生学院(原华西医科大学)主办的高级综合性医学卫生学术期刊,季刊,国内外公开发行。本刊面向的读者为从事预防医学及相关医学的科研工作者、管理工作者、实际工作者,全国各级图书馆、卫生防疫部厅、医院、卫生局、医学院校。本刊为中华预防医学会系列优秀期刊,中国学术期刊(光盘版)检索与评价数据规范优秀期刊,中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《万方数据库》入编期刊。本刊诚征广告代理(价格商议)。

定 价:每本15元,全年60元。

联 系 人:姚玉红

联系电话:(028)5501291、5534039、13618070744

联系地址:四川省成都市人民南路三段17号

邮政编码:610041

E-mail:mpmbjb@mail.sc.cninfo.net

参加的质量控制,每个实验室只需测定两个试样,工作量不大;而且无需高深复杂的统计计算,短期内即可提出报告,各参加实验室可以直接从质量控制图看到自己的测定结果的精密度和准确度,根据系统误差和随机误差的情况,分析产生误差的原因,以便改进工作,提高测定水平。该方法可以用同心圆明确指出“可接受”、“可疑”和“不可接受”的测定数据。因此,它是一种简单、实用的质量控制方法。

## 参考文献:

- [1] 刘东梅. 尤登双样图在环境监测中的应用[J]. 甘肃环境研究与检测, 1998, 11(1): 23-25.
- [2] 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价[M]. 北京: 中国计量出版社, 1985, 162-165.
- [3] Ballinger J. Handbook for analytical quality control in water and taste water laboratories[M]. Cincinnati (Ohio) U. S. Environmental Protection Agency, 1979, EPA-600/4-79-019.
- [4] ISO/DP(Sec. SC 7) N. 82 water Quality - Guidance of the organization of laboratory evaluating collaborative studies according to youden[Z].