



中华人民共和国粮食行业标准

LS/T 6402—2017

粮油检验 设备和方法标准适用性验证及 结果评价一般原则

Inspection of grain and oils—The general principle of standard adaptability
verification and evaluation results for equipments and testing methods

2017-10-27 发布

2017-12-20 实施

国 家 粮 食 局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家粮食局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会(SAC/TC 270)归口。

本标准起草单位：国家粮食局标准质量中心、北京市粮油食品检验所、广东国家粮食质量监测中心、新疆国家粮食质量监测中心、辽宁中储粮质量监督检测中心。

本标准主要起草人：尚艳娥、朱之光、齐朝富、吴琴、王亚军、马宏、王佳雅、崔阳、刘心欣。

粮油检验 设备和方法标准适用性验证及 结果评价一般原则

1 范围

本标准规定了进行粮油检测设备和方法的标准适用性验证及结果评价的一般原则,包括术语和定义、验证评价方法类型、验证评价样品选择、评价方法等内容。

本标准适用于粮油检测设备和方法的标准适用性验证评价。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 4883—2008 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判断和处理

GB/T 4889—2008 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验

GB/T 5498—2013 粮油检验 容重测定

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

SN/T 2775—2011 商品化食品检测试剂盒评价方法

3 术语和定义

GB/T 6379.1 和 SN/T 2775 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

标准物质 reference material

具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。

[SN/T 2775—2008,定义 3.3]。

3.2

参考方法 reference method

经过全面研究,清楚而严密地描述所需要条件和程序,用于对物质一种或多种特性值进行测量的方法。该方法已经证明具有与预期用途相称的准确度及其他性能。

[SN/T 2775—2008,定义 3.4]。

3.3

参考设备 reference equipment

经过全面研究,用于对物质一种或多种特性值进行测量的设备。该设备已经证明具有与预期用途相称的准确度及其他性能。

3.4

检出限 limit of detection

在给定的置信水平上,样品中的目标物能被可靠地与噪音背景区分的最低浓度或含量。

[SN/T 2775—2008,定义 3.7]。

3.5

定量限 limit of quantitation

样品中目标物在一个可接受的精密度与准确度水平上能被定量检测的最低浓度或含量。

[SN/T 2775—2008, 定义 3.8]。

3.6

精密度 precision

在规定条件下, 独立测试结果间的一致程度。

[GB/T 6379.1—2004, 定义 3.12]。

3.7

准确度 accuracy

测试结果与接受参照值间的一致程度。

[GB/T 6379.1—2004, 定义 3.6]。

3.8

重复性条件 repeatability conditions

在同一实验室, 由同一操作者使用相同的设备, 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。

[GB/T 6379.1—2004, 定义 3.14]。

3.9

重复性 repeatability

在重复性条件下的精密度。

[GB/T 6379.1—2004, 定义 3.13]。

3.10

重复性标准差 repeatability standard deviation

在重复性条件下所得测试结果的标准差, 用符号 s_r 表示。

[GB/T 6379.1—2004, 定义 3.15]。

3.11

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%, 用符号 r 表示。假定多次测量所得结果呈正态分布, 而且计算的 s_r 充分可靠(自由度充分大), 则可求得 $r = 2\sqrt{2}s_r = 2.8s_r$, 即两次测定结果的重复性限约为重复性标准差的 2.8 倍。

3.12

离群值 outlier

样本中的一个或几个观测值, 它们离开其他观测值较远, 暗示它们可能来自不同的总体。

[GB/T 6379.1—2004, 定义 3.21]。

3.13

稳定性 stability

测量仪器保持其计量特性随时间恒定的能力。

3.14

台间差 difference of equipments

使用同种但不同台(套)设备对大量测试结果得到的统计结果间的一致程度。

4 验证评价方法类型

根据参照依据的不同将验证评价方法分为 3 种:

采用有证标准物质或参考物质进行验证评价的方法；

采用现行有效的国家或国际标准方法进行验证评价的方法；

采用公认的国内或国际参考设备进行验证评价的方法。

可按照有证标准物质或参考物质、现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备的顺序，依次选择一种验证评价方法。

5 验证评价样品选择

采用有证标准物质或参考物质进行验证，根据标准物质或参考物质定值情况，尽量选择高、中、低三个水平的有证标准物质或参考物质；每个水平至少一份样品。

采用现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备验证，选择高、中、低三个水平的样品；每个水平至少两份样品。

6 评价方法

本标准假定样本观测值的分布为正态分布，每个样本随机抽取且独立，样本量不小于5。对实验数据中可能出现的离群值，在排除实验技术上的失误或从技术上可分析出原因的离群值后，采用格鲁布斯(Grubbs)检验法进行判断。验证评价的技术指标包括但不限于：检出限、定量限、准确度、重复性、稳定性、台间差等参数。

6.1 检出限和定量限

6.1.1 检出限

对于需要采用标准曲线法定量测定的，连续独立测定20个空白样品，按式(1)计算：

$$\text{检出限} = \frac{3s}{b} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

s ——20份空白样品响应值的标准偏差；

b ——为标准曲线的斜率。

对于不需要采用标准曲线法定量测定的，连续独立测定20个空白样品，按式(2)计算：

$$\text{检出限} = \bar{X} + 3s \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

\bar{X} ——20份空白样品检测值的平均值；

s ——20份空白样品检测值的标准偏差。

6.1.2 定量限

对于需要采用标准曲线法定量测定的，连续独立测定20个空白样品，按式(3)计算：

$$\text{检出限} = \frac{10s}{b} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

s ——20份空白样品响应值的标准偏差；

b ——为标准曲线的斜率。

对于不需要采用标准曲线法定量测定的，连续独立测定20个空白样品，按式(4)计算：

$$\text{检出限} = \bar{X} + 10s \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

\bar{X} ——20 份空白样品检测值的平均值;

s ——20 份空白样品检测值的标准偏差。

6.2 准确度

6.2.1 采用有证标准物质或参考物质进行验证评价的方法:所有测定结果均落在有证标准物质或参考物质赋值范围之类的,则待验证设备和方法的准确度评价予以通过;只要出现超过有证标准物质或参考物质赋值范围的测定值,则待验证设备和方法的准确度评价不予通过。

6.2.2 采用现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备验证评价的方法:分别采用现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备以及待验证评价的设备和方法对所有验证评价样品进行检测,按 GB/T 4889 中的 F 检验和 T 检验进行评价。

6.2.2.1 F 检验(双侧检验)

采用 F 检验,考察现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备与待验证设备或方法所取得两组数据的标准偏差是否一致,即方差齐性检验,若一致,按 6.2.2.2 执行;若不一致,待验证设备或方法不予通过。

6.2.2.2 配对 T 检验(双侧检验)

在现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备与待验证设备或方法所取得两组数据的标准偏差一致的情况下,采用配对 T 检验,考察现行有效的国家或国际标准方法、公认的国内或国际参考设备与待验证设备或方法所取得两组数据的平均值是否存在显著性差异,若不存在显著性差异,则待验证设备或方法予以通过;若存在显著性差异,则待验证设备或方法不予通过。

评价方法实例参见附录 A。

6.3 重复性

采用中间浓度梯度的样品,连续独立测定至少 6 次,按格鲁布斯检验法剔除离散值后,采用 χ^2 检验比较测定数据的标准差是否超过标准方法中提供的精密度要求。

6.3.1 格鲁布斯(Grubbs)检验法

本标准只提供在只有一个可疑值(X_1 或 X_n)情况下的格鲁布斯(Grubbs)检验,有两个或两个以上可疑值的情况下,参考 GB/T 4883—2008 数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理。

过程如下:

a) 将 n 个测定值从小到大排列成 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$, 设 X_1 或 X_n 为被检验的可疑值(即观察列中的最小值或最大值)。

b) 计算统计量 G 值

若可疑值出现在首项,则 $G = \frac{\bar{X} - X_1}{s}$; 若可疑值出现在末项,则 $G = \frac{X_n - \bar{X}}{s}$

c) 查 GB/T 4883—2008 表 A.2 格鲁布斯检验的临界值表,查相应显著水 α 和测定次数 n 时的临界值 $G_{1-\alpha/2}(n)$ 。

d) 判断

当 $G \leq G_{0.975}(n)$, 则可疑值应予保留;

当 $G > G_{0.995}(n)$, 则可疑值应舍弃;

当 $G_{0.975}(n) < G < G_{0.995}(n)$, 若确实属于技术原因产生的可以舍弃,否则保留。

格鲁布斯检验法评价方法实例参见附录 B。

6.3.2 χ^2 检验

按照 GB/T 4889—2008 中 7.1 单总体方差或标准差检验,实施 χ^2 分布检验,过程如下:

对于重复性测定次数 n ,自由度为 $n-1$,按 $\chi^2 = \frac{(n-1) \times s^2}{s_r^2}$,其中 s 为样本的重复性标准偏差, s_r 为国家标准或国际标准中给定的重复性标准差,计算得到 χ^2 值;在显著性水平 $\alpha=0.05$ 情况下,查表 A.4 单侧得到 $\chi_{0.95(n-1)}^2$,若 $\chi^2 \leq \chi_{0.95(n-1)}^2$,则说明验证设备或方法的重复性标准差不超过标准方法中给定的标准差。

若标准方法中给出了双试差,则重复性标准差 $s_r = \frac{\text{双试差}}{2.8}$;

若标准方法中给出了重复性限 r ,则重复性标准差 $s_r = \frac{r}{2.8}$;

若标准方法中给出相对偏差或相对相差,则将双试验相对偏差或相对相差转化为双试差后,按重复性标准差 $s_r = \frac{\text{双试差}}{2.8}$ 计算。

χ^2 检验评价方法实例参见附录 C。

6.4 稳定性

根据设备的基本原理确定是否需要设备的稳定性进行考察。对于电信号容易漂移、仪器易发热等对检测结果有影响的设备,必须考察设备稳定性。验证时,可按照其性质类别、使用条件要求和时间性能参数等确定其稳定性测试的间隔周期。一般是以其许可连续使用的时间为 1 个测试周期,一个周期内对同一样品连续测定 12 h 或 24 h,至少取得 6 次数据,结果评价参见 6.3 执行。

6.5 台间差

参见 6.2.2 执行。

附 录 A
(资料性附录)
准确性评价方法实例

A.1 测定容重

采用新型容重仪和 GB/T 5498—2013 同时测定小麦样品,共测定了 29 份样品,考察新型容重仪的容重测定结果与国家标准方法测定结果之间是否存在显著性差异。

表 1 准确性评价方法实例

序号	标准测定值 X_i	容重仪测定值 X_j	差值 d	差值的标准偏差 s_d	t_d	$t_{0.05,28}$
1	712	714	2	3.145	0.059	2.05
2	755	756	1			
3	800	796	-4			
4	732	739	7			
5	768	770	2			
6	796	788	-8			
7	770	771	1			
8	726	730	4			
9	806	804	-2			
10	803	802	-1			
11	759	760	1			
12	724	728	4			
13	811	810	-1			
14	782	786	4			
15	733	734	1			
16	803	801	-2			
17	754	757	3			
18	748	748	0			
19	793	792	-1			
20	773	772	-1			
21	797	794	-3			
22	756	756	0			
23	717	719	2			
24	812	806	-6			
25	792	790	-2			
26	773	774	1			
27	781	778	-3			
28	764	766	2			
29	748	748	0			
平均值 \bar{X}	769	769	0.034 5	—	—	—
$\Sigma(X_{ij} - \bar{X})^2$	25 303	21 783	—	—	—	—

A.2 F 检验

统计数据如下:

样本 1: 样本量 $n=29$, 自由度 $\nu_1=n-1=28$, $s_1^2=\sum(X_i-\bar{X})^2/(n-1)=904$;

样本 2: 样本量 $n=29$, 自由度 $\nu_2=n-1=28$, $s_2^2=\sum(X_j-\bar{X})^2/(n-1)=778$;

$F=s_1^2/s_2^2=1.16$, 显著性水平 $\alpha=0.05$ 情况下, 查 GB/T 4889—2008 表 A.5.3 得到 $F_{1-\alpha/2}(\nu_1, \nu_2)=F_{0.975}(28, 28)=2.15$, $F_{\alpha/2}(\nu_1, \nu_2)=1/F_{1-\alpha/2}(\nu_2, \nu_1)=1/F_{0.975}(28, 28)=0.46$, 判断: 由于 $0.46 < F = s_1^2/s_2^2 = 1.16 < 2.15$, 因此, 两设备或方法测定结果的标准差不存在显著性差异, 即总体方差一致。

A.3 配对 T 检验

表中: $t_d = \frac{\bar{d} \times \sqrt{n}}{s_d}$ 在显著性水平 $\alpha=0.05$ 情况下, 查 GB/T 4889—2008 表 A.2, 得 $t_{0.05, 28}=2.05$, 由

于 $0.059 < 2.05$, 所以, 新容重仪的测定结果与国家标准方法测定结果之间不存在显著性差异。

附 录 B
(资料性附录)
格鲁布斯(Grubbs)检验法实例

B.1 测定容重

采用某新型容重仪重复测定某份小麦样品的容重,结果如下:712,756,720,718,734,725,721,722,判断 756 是否为异常值。

B.2 排序

将测定结果按由小到大排序:712 718 720 721 722 725 734 756,这 8 个数值得均值为 $\bar{X}=726$ 标准偏差 $s=13.64$ 。

B.3 计算统计量

$$G = \frac{756 - 726}{13.64} = 2.2。$$

B.4 查表

查 GB/T 4883—2008 表 A.2 格鲁布斯(Grubbs)检验的临界值表 $G_{0.975}(8)=2.126$, $G_{0.995}(8)=2.274$, 由于 $2.126 < 2.2 < 2.274$, 应进一步检查,如果该值确属技术原因产生的可以舍弃,否则保留。

附 录 C
(资料性附录)
重复性评价方法实例

C.1 测定容重

某新型容重仪重复性测定小麦容重,数据如下:754、755、755、752、755、753,判断该容重仪测定小麦容重的重复性标准差是否超过 GB/T 5498 规定的重复性要求。

C.2 计算平均值

计算平均值 $\bar{X}=754$,样本标准偏差 $s=1.265$;

C.3 计算 χ^2 值

测定次数 $n=6$,GB/T 5498 规定双试差 ≤ 3 g/kg,重复性标准差 $s_r=1.07$, $\chi^2=7.0$;

C.4 判断

根据 GB/T 4889—2008,查表 A.4 得到 $\chi^2_{0.95}(5)=11.070\ 5$, $7.0<11.070\ 5$,因此,该设备的重复性标准差不超过国家标准方法中给定的标准差。

中 华 人 民 共 和 国 粮 食
行 业 标 准
粮油检验 设备和方法标准适用性验证及
结果评价一般原则
LS/T 6402—2017

*

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

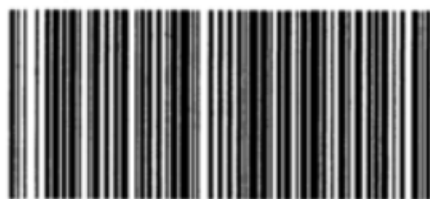
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
2017年12月第一版 2017年12月第一次印刷

*

书号: 155066·2-32635 定价 18.00 元



LS/T 6402-2017