

常规控制图在食品检测中的应用

柳乃奎

(百胜餐饮集团中国事业部, 上海 200030)

摘要: 常规控制图是检测中常用的内部质控手段, 常规控制图有多种类型, 类型的选择取决于日常检测结果的数学模型, 食品化学检测中多数是以 $n(n \geq 2)$ 个平行的结果的均值作为最终结果, 基于这种情况的数学模型, 本文以单值-移动极差图为例介绍了控制图在食品化学检测中应用时应注意的问题, 包括如何选择合适的控制样, 如何给控制样赋值, 以及在建立和变更控制限时应注意的问题; 并简要介绍了食品检测和食品生产中所使用的控制图的异同。

关键词: 常规控制图; 食品检测; 应用

文章编号: 1673-9078(2013)2-452-454

Application of Shewhart Control Charts in Food Analysis

LIU Nai-kui

(SGS-CSTC Standard Technical Service (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 200233, China)

Abstract: The Shewhart control chart is a common approach for internal quality control, which consists of several types. In food chemical analysis, the testing results are usually the average of several replicates. This paper describes the selection of a type of control chart on basis of mathematical module of test result, the selection of proper control samples and questions in establishing and changing control limits. In addition, the difference between the control chat used in food manufacturing and in food chemical analysis was briefly explained.

Key words: shewhart control charts; food analysis; application

食品检测就是对被测食品的相关技术指标的信息进行采集, 得出检测结果, 并依据此结果作出某种判断和采取行动。食品的质量在一定程度上体现在各项检测指标上, 食品检测对于食品研究开发、生产控制、监管管理、内外贸易等方面起着重要作用, 而检测结果的质量直接影响决策的可靠性。检测作为一个过程, 其输出是检测结果。如果某检测项目的结果的位置和分散程度和该项目的真值相比较有显著差异, 会导致对食品质量评价的失效。因此, 必须保证检测这个过程的质量, 才能有效地评价生产过程输出的食品的质量。作为规范检测实验室的 ISO17025^[1]文件对于保证检测质量提出了明确的要求。检测质量控制有多种方式, 基于数据统计属性的常规控制图是常用的内部质量控制工具, 它是一种将显著性统计原理应用于控制生产过程的图形方法。它给出表征过程当前状态的样本序列的信息, 并将这些信息与考虑了过程固有变异后所建立的控制限进行对比, 从而帮助评估一个过程是否已达到、或继续保持在具有适当规定水平的统计控制状态。

1 控制图原理简介

影响测量结果的因素有偶然因素(偶因)和异常

因素(异因), 当一个测量过程中只有偶因时, 该过程就是稳定的, 通过控制图就可以理解和控制测量过程并且能够分离测量过程中的异因和偶因。利用收集到的数据计算得到控制线、中心线等参数后, 控制图由分析用转为控制用。每做一个点, 就应分析其变异的背后是否有异因存在。

2 控制图类型的选择

控制图思想虽然简单, 但是控制图类型的正确选择需要根据检测实际情况, 控制图的类型取决于对检测变异的分析。在检测食品样品时候, 一般每次 $n(n \geq 2)$ 平行测试, 其均值为检测结果, 因此检测结果的数学模型为:

$$y = \mu + \varepsilon_{Ay} + \varepsilon_{iy} \quad (\text{式 } 1)$$

式中: y 是检测结果 (是 n 个平行的均值), μ 是检测期望值, ε_{Ay} 是日间效应导致的误差, $\varepsilon_{Ay} \sim N(0, \sigma_A^2)$, ε_{iy} 是重复性条件下的误差没有完全抵消而剩余的那部分, $\varepsilon_{iy} \sim N(0, \sigma_A^2/n)$, σ 是方法的重复性条件下的标准差。因为 y 是任一天的检测结果, 是一变量, y 的方差, $V(y)$ 是 $\sigma_A^2 + \sigma_A^2/n$ 的无偏估计量。

式 (1) 简化为:

$$y = \mu + \varepsilon', \varepsilon' \sim N(0, \sigma_A^2 + \sigma_A^2/n) \quad (\text{式 } 2)$$

根据式 (2), 控制图应选择单值-移动极差图。

3 质控样的选择

质控样的浓度和基质应与日常检测样品接近,并且稳定、均匀、足量、独立。但是不是每个检测项目都能找到满足以上要求的质控样。一般来说,根据需要,质控样可有以下选择:标准溶液、日常样品、空白、内部制备的控制样和有证标准物质(CRM)、试剂等。控制样的选择应结合实验特点和控制那个过程来选择控制样不同,得到的控制值反映的信息也不同。

3.1 有证标准物质(CRM)

CRM上会有其含量和不确定度信息。因此,利用CRM作为控制样除了检测过程的波动外,还可以利用长期的实验数据来评价方法的偏倚。比如测定金属元素砷,可以使用CRM茶粉。但很多时候,由于成本高、基质不匹配和浓度不合适等原因,是没有合适的CRM的。另外,由于CRM样品的均匀性好,因此CRM作出的重复性数据比日常样品的要小。可以考虑从能力验证组织方购买已赋值的能力验证样品作为控制样使用,这些能力验证样品已经经过了均匀性和稳定性检验。

3.2 自制控制样

内部控制样有稳定的自然样品、人工合成控制样、利用试剂、标准溶液、加标回收等。如果自制控制样,为防止系统误差,那么使用的试剂不能和检测中使用的一样,比如来自不同供应商,使用不同的阴阳离子等(比如测量硝酸根,如用钠盐做标线,则可用钾盐做质控样)。

如有必要应对此类控制样的均匀性和稳定性采用ISO13528^[2]或者IUPAC^[3]等的统计方法来检验。但是如果直接利用试剂,那么就不存在这个问题,因为一般试剂是均匀的,上面也标有有效期作为参考。比如蛋白质测定中使用赖氨酸、色氨酸、硫酸铵作为控制样。还有如果人工合成液体控制样,根据配方直接计算时候,均匀性一般都会得到满足。内部控制样在使用过程中,如有条件可定期用CRM检验其稳定性,即在每隔一定时间做质控样时候,同时做一个CRM的质控。

自制控制样赋值方法:取和内部控制样浓度和基质匹配的CRM,在重复性条件下,对m个CRM和内部控制样同时做n次测试,每次测试都做两个平行。利用下面公式求得内部控制样中被测物质的含量^[2]:

$$X_{RM} = X_{CRM} + \frac{\sum(RM_i - CRM_i)}{n}$$

式中:RM_i:为第i次测试,内部控制样两个平行的均值;CRM_i:为第i次测试,CRM两个平行的均值;X_{RM}:内部控制

样中被测物质含量;X_{CRM}:CRM中被测物质含量

3.3 空白作为控制样

利用空白做控制图可用来评估试剂污染和评价测量系统的稳定性,监控检出限;对于监控质量特性值很低的样品适用。

4 控制线的建立

对于单值-移动极差图,利用收集到的点计算极差图和单值图的控制线,然后把超线的点删除,利用剩下的点再计算控制线,如有超线的点,则删除,然后再利用剩下的点计算控制线,如此反复,直到没有点超线。对于在判断超线点时,先看极差图,再看单值图。

建立控制限的过程是一个控制图判稳的过程。按照和检测样品一样的步骤检测质控样得到一系列检测结果后就需要确定控制图的中心线和控制线。收集到多少个点开始计算控制线和经过剔除超线点后剩下的点不能少于多少并无具体规定,一般来说,样本量越大计算出的控制线(统计量)越接近真值(总体参数),收集的点数越多越好。假设在稳定运行的测量系统A中只有偶因存在,那么当质控样的检测结果落在系统A的控制线外面时,则在带有I类错误前提下判异;如果落在系统A的控制线里面,则有两种情况:(1)质控样检测结果来源于系统A(2)当天的测量系统有异因的干扰造成系统变动,当天的测量系统实际为B,那么此时如果判稳的话就犯了II类错误。由于我们不可能知道当天的测量系统是否是A还是有异因干扰,因此当该点落入控制线内时候,就会存在着一个II类错误的风险,设值为β,在只有一个检测结果时候,II类错误就是β,假设我们检测了m天,每天都有一个结果,此时II类错误大小β_总=β^m,因为β为0到1的数,因此β_总小于β。也就是说只有经过多天的检测,才能以更大的把握去判稳。因为收集数据计算控制线也是一个判稳的过程,张公绪等^[4]给出了判稳的准则:

(1)连续25点无一点出界可判稳(2)连续35点,最多一点出界可判稳(3)连续100点,最多两点出界可判稳。这些都是可以计算出来其概率的,比如第(2)中,35点中最多1点出界的概率是0.0041。实验室完全也可以根据自己的实际情况和对于风险的控制水平,灵活设定自己的判稳规则。笔者所在的实验室在建立控制线过程中,经过剔除超线点后剩余的点数要求≥25个。

5 控制图的判异

在控制限确定后,分析用控制图就转为控制用控

制图。在常规控制图^[5]中给出了八种具有明显物理意义的判异模式,比如连续6点递增或递减为异常,这说明过程均值逐渐偏高或偏低。判异模式1,点出界即异常考虑的是控制I类错误,其它7中判异模式是为了降低II类错误。具体使用那几种判异模式,取决于平衡如何两类错误造成的损失,可根据实际需要。通常判异模式1是必须的。在判异中发现的异因,不一定都要除去,如果异因的存在改善了检测结果,并且该异因可以长期稳定存在,其对于结果的改善也是期望的,则保留异因。

6 控制线的变更

过程没有发生变化时,则不需要变更控制限。当过程改善(控制线收缩)后,如果控制限不变,对于改善后的过程来说 β 错误(存伪)会增大;反之如果过程恶化,如果控制限不变,对于新的过程来说 α 错误(弃真)错误会增大,造成浪费人力、时间去寻找不存在的“异因”,而实际上“异因”并不存在,只是由于过程已经稳定在一个恶化后的状态。

判断过程是否发生了变化,需要定期或按照一定频率对控制图数据做假设检验,例如用n个点确定的控制线,那么在继续做了n个点后就结合实际情况做统计分析来确定是否需要重新计算控制限。为防止离群值对于真实的测量系统产生干扰,在做检验前,需要把前后两批数据中的离群值用统计方法剔除,比如格拉布斯方法(Grubbs' test)^[6]。对剔除离群值后的两批数据做t检验和F检验,以确定其中心趋势和分散程度是否发生了变化。

如果经检验,过程的集中趋势和分散性没有发生变化,那么继续使用原来的控制线或者用所有数据重新计算一个新的控制限。

如果经检验过程发生了变化,有两种情况:恶化和改善。如果改善,则用后面n个数据重新做控制线,由于过程改善使现有的质量水平在受控的基础上得以提高,达到一个新的水平,增强了满足质量要求的能力,这时由质量控制上升为质量改进;如果恶化,则

从技术角度看是否能够接受这个相比原来过程是恶化但稳定的过程,如果接受,则用后面n个数据重新做控制线,如果不能接受则查找原因并消除。

7 与生产中使用的控制图的异同

前文介绍的是控制图在食品化学检测中的应用,在食品生产中也会用到控制图以监控生产。需要注意前者监控的是检测过程,后者监控的是生产过程;前者检测的样品(质控样)是有证据证明是稳定均匀的,后者检测的样品的质量特性值随生产波动而波动的。食品生产中的控制图的检测值的波动包含生产过程的波动和检测过程的波动。设在食品生产中控制图上的检测值的方差为 $\text{Var}(T)$,检测过程的方差为 $\text{Var}(A)$,生产过程的方差为 $\text{Var}(p)$,因为生产和检测相互独立,因此 $\text{Var}(T)=\text{Var}(A)+\text{Var}(P)$ 检测过程的变异可用质控样做控制图的方法来确定,因此生产过程的方差可用式 $\text{Var}(P)=\text{Var}(T)-\text{Var}(A)$ 得到。需要选取合适的检测方法,使得 $\text{Var}(P)$ 应远大于 $\text{Var}(A)$,这样才能在食品生产中应用控制图监控生产。

参考文献

- [1] ISO/IEC17025:2005 检测和校准实验室能力的通用要求 中国标准出版社[S]
- [2] ISO 13528:2005, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons [S], Geneva, Switzerland
- [3] THOMPSON M, ELLISON S L R, WOOD R. "The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories" (IUPAC Technical Report), in Pure and Applied Chemistry, 2005, 78(1): 145-196
- [4] 张公绪,孙静.质量工程师手册[M]北京:企业管理出版社, 2002
- [5] GB/T4091-2001 常规控制图,中国标准出版社[S]
- [6] GB/T4883-2008 数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理,中国标准出版社[S]

《现代食品科技》

邮发代号: 46-349

刊号: ISSN 1673-9078/CN 44-1620