

化学检测实验室 如何开展质量控制活动

鄢国强

2016.5.13

什么是质量控制？

质量控制是指为达到质量要求所采取的作业技术和活动。

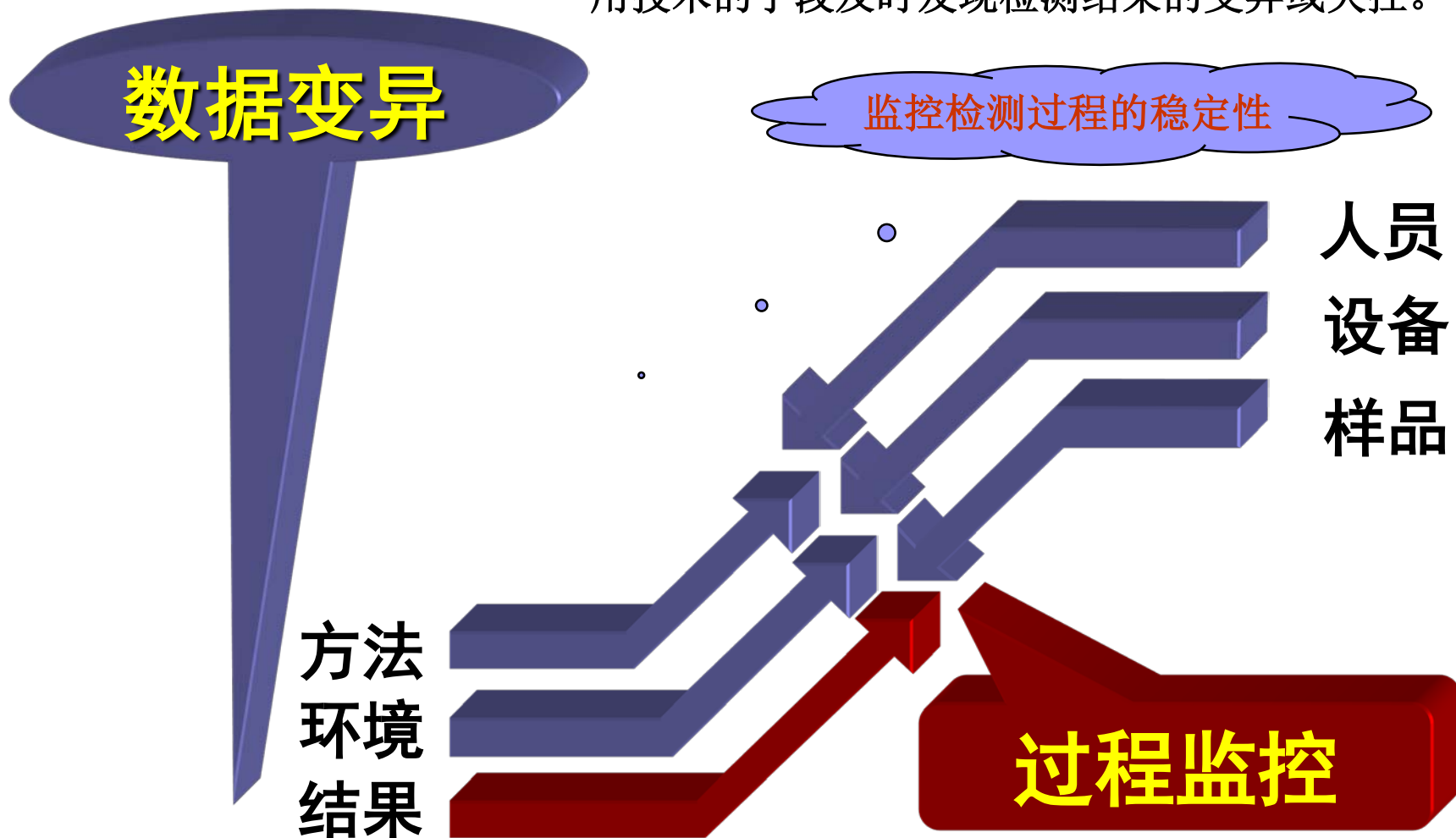
目的在于监视过程并排除质量环中所有阶段中导致不满意的原因，以取得经济效益。

内部质量控制： 实验室为持续监控测量过程和测量结果以确定结果是否足够可靠达到可以发布的程度而采取的一组操作。

Quality control

生产检测结果的~~过程~~

应用技术校核的手段对检测结果的质量进行控制，
用技术的手段及时发现检测结果的变异或失控。



需要监控的26个环节：

1. 4.1.5g质量监督员的充分监督；
2. 4.4要求、标书和合同评审；
3. 4.6服务和供应品的采购；
4. 4.7服务客户；
5. 4.9不合格检测工作的控制；
6. 4.11纠正措施；
7. 4.12预防措施；
8. 4.13.2技术记录；
9. 4.14内部审核；
10. 4.15管理评审；
11. 5.2.1对培训中人员的监督；
12. 5.2.3对合同制人员和另外的技术人员及关键支持人员的监督；
13. 5.3.2监测、控制和记录环境条件；
14. 5.4.2在开始检测前，实验室应证实其能够正确执行标准方法；
15. 5.4.4实验室所制定的方法在使用前应经适当确认；
16. 5.4.5.2对非标准方法的确认；
17. 5.4.7.1计算和数据转移应经过适当的系统性检查；
18. 5.4.7.2a计算机作为数据采集、存储、处理系统时，应进行适当的确认；
19. 5.5.2仪器设备在投入使用前和每次使用前的检查或校准；
20. 5.5.10必要时对设备的校准状态的可信度进行期间核查；
21. 5.6.1对检测结果有重要影响的所有设备，包括辅助测量设备，在投入使用前应进行校准；
22. 5.6.3.3参考标准、标准物质的期间核查；
23. 5.7.1应注意抽样过程中需控制的因素以确保检测结果的有效性；
24. 5.8样品管理程序对样品的控制要求；
25. 5.9有质量控制程序监控检测结果的有效性；
26. 5.10结果报告的质量控制要求。

实验室认可标准中涉及的质控要求

ISO/IEC 17025:2005（检测和校准实验室能力通用要求） General Requirements for Competence of Testing and Calibration Laboratories

5.4.7 数据控制——从实验室的数据控制的角度来要求的；

5.9 检测结果质量的保证——从实验室整个质量管理体系的角度来要求的。

**实验室对这两个条款的实施情况，
就是实验室开展质量控制的效果的反映。**

5.4.7 数据控制

1. 对于非计算机和非自动化设备所进行的计算和数据的转移应进行适当的和系统的检查（校核）；
2. 当利用计算机或自动化设备对检测数据进行采集、处理、记录、报告、存储或检索时，实验室应确保：
 - a) 由使用者开发的计算机软件应被制定成足够详细的文件，并对其适用性进行适当的确认，确认只需表明满足使用即可；
 - b) 建立并实施数据保护程序，这些程序包括但不限于数据的输入或采集、数据存储、数据转移和数据处理的完整性和保密性；
 - c) 维护计算机和自动化设备以确保其功能正常，并提供保护检测数据完整性所必需的环境和运行条件。
3. 通用商业软件（如文字处理、数据库和统计程序），在其设计的应用范围内做一般使用则可以认为已经过充分确认。但实验室软件进行了设置或调整需进行确认。

“无纸实验室”，LIMS—安全、保密与控制

5.9 检测结果质量的保证

- 实验室应在统计技术的应用上开展有效的质量控制
- 实验室质量控制的五种技术：
 1. 定期使用有证标准物质和/或使用次级标准物质进行内部质量控制；
 2. 参加实验室间比对或能力验证计划；
 3. 利用相同或不同方法进行重复检测；
 4. 对存留物品进行再检测；
 5. 分析一个物品不同特性结果的相关性。

如何开展质量控制活动

- 编制质量监控检测有效性的程序
- 编制质量监控年度计划
- 实施质量监控计划
- 评价质量监控措施
- 质量控制数据超出预定判据时实施纠正措施
- 质量控制活动情况输入到管理评审

通过对核查标准长期重复得测量来监控检测过程的稳定性

如何编制质量监控年度计划

- 实验室在编制质量监控年度计划之前，应对其检测能力的控制水平、人员操作技能、检测结果的稳定性、设备以及标准物质控制方面的效果等进行识别分析以及进行必要的风险评估和趋势分析。在此基础上有针对性地编制切实可行的质量监控年度计划。

质量监控计划表

序号 No.	责任人 Responsible Person	监控方式 Monitoring Method	试验人员 Test Person	试验设备 Test Equipment	计划时间 Plan Time	判断依据 Judgement Basis	备注 Note
1	陈忠颖	有证标样监控	郭香	分光光度计	1-6月	标准物质的不确定度	铝合金
2	陈忠颖	有证标样监控	刘巍	滴定法	1-6月	标准物质的不确定度	钴基合金
3	陈忠颖	仪器比对	游武迪/陈捷	氮氢氧分析仪	1-6月	方法的再现性R	钛合金
4	陈忠颖	仪器比对	刘洁/张桢	石墨炉/ICP-MS	1-6月	方法的再现性R	纯锌
5	陈忠颖	人员比对	罗珊/郑秋霞	红外碳硫分析仪	1-6月	方法的再现性R	铸铁
6	陈忠颖	人员比对	毛建国/宋起萍	重量法	1-6月	方法的再现性R	钼铁
7	陈忠颖	仪器比对	戴亚明/黄中华	ICP-OES/AAS	7-12月	方法的再现性R	镍基合金
8	陈忠颖	仪器比对	刘洁	原子吸收光谱仪/原子 荧光光度计	7-12月	方法的再现性R	钢铁
9	陈忠颖	留样再测	洪佳	GC-MS	7-12月	方法的再现性R	高分子材料
10	陈忠颖	留样再测	毛建国	滴定法	7-12月	定性结论	高碳铬铁
11	陈忠颖	人员比对	张磊/郭香	直读光谱仪	7-12月	方法的再现性R	不锈钢

12	陈忠颖	人员比对	庄琴/宁玮	滴定法	7-12月	方法的再现性R	锡合金
13	陈忠颖	方法比对	胡瑞萍	光度法/滴定法	7-12月	方法的再现性R	镍铁
14	陈忠颖	方法比对	徐溱兰	光度法/ICP-AES	7-12月	方法的再现性R	铜合金
15	巴发海	有证标样监控	陆亚涌	XHB3000	1-3月	依据GB/T 231.2示值误差和示值重复性要求评价。	
16	巴发海	留样再测	程柄午	8150LK	1-3月	参照GB/T 230.2示值误差和示值重复性要求评价。	
17	巴发海	人员比对	陈俊伟、梅坛	Zwick Z400	1-3月	参照GB/T 228.1附录M评价。	
18	巴发海	留样再测	吴嘉杰	XHB3000	4-6月	参照GB/T 231.2示值误差和示值重复性要求评价。	
19	巴发海	有证标样监控	傅宇	FV-ARS900(FV-800)	4-6月	依据GB/T 4340.2示值误差和示值重复性要求评价。	
20	巴发海	人员比对	郑程、凌霄、许鹤君	150HFP-5100	4-6月	依据NMMT-WIO-L06-2014要求评价。	
21	巴发海	有证标样监控	梅坛	8150LK	7-9月	依据GB/T 230.2示值误差和示值重复性要求评价。	
22	巴发海	设备比对	黄旭东	Zwick Z400/Zwick Z250	7-9月	参照GB/T 228.1附录M评价。	
23	巴发海	人员比对	吴嘉杰、傅宇	WDW-100	7-9月	参照GB/T 228.1附录M评价。	

24	巴发海	留样再测	程柄午	FV-ARS900(FV-800)	10-12月	参照GB/T 4340.2示值误差和示值重复性要求评价。
25	巴发海	设备比对	刘楚君	INSTRON-5982/INSTRON-1195/WDW-100	10-12月	参照GB/T 228.1附录M评价。
26	巴发海	人员比对	郑程、凌霄、许鹤君	MTS 370 Load Frame	10-12月	依据NMMT-WIO-L06-2014要求评价。
27	王荣	人员比对	秦承东/吕渊	金相显微镜	1-6月	对同一样品显微组织进行判定，两人对显微组织判断结果一致。
28	王荣	有证标样监控	陆洲	显微硬度计	1-6月	符合GB/T4340.2标准对示值误差最大允许值的要求。
29	王荣	留样再测	忻晓霏	金相显微镜	1-6月	进行镀层厚度测量，两次检测结果的测量不确定度符合GB/T6462-2005标准要求。
30	王荣	人员比对	秦承东、王元瑞、孙浩	/	7-9月	在相同试验条件下，不同人员对同一试样进行检验，样品侵蚀情况、低倍组织类型和级别判断的一致性。
31	王荣	有证标样监控	沙菲	扫描电子显微镜	7-9月	标准样品的检验结果符合GB/T 17359-1998标准要求。
32	王荣	人员比对	吕渊、陆洲、孙浩	金相显微镜	7-9月	对奥氏体晶粒度评级，两次检测结果应符合GB/T6394-2002标准要求误差在0.5级。
33	王荣	留样再测	王元瑞	金相显微镜	10-12月	两次检验显微组织判定一致
34	王荣	有证标样监控	忻晓霏	显微硬度计	10-12月	符合GB/T4340.2标准对示值误差最大允许值的要求。
35	王荣	人员比对	沙菲/杨星红	扫描电子显微镜	10-12月	在同样检测条件下，两人检测结果均符合GB/T 17359-1998标准要求。

CNAS-CL52:2014

5.9 检测和校准结果质量的保证

5.9.1 a) 实验室的质量监控计划应覆盖到认可范围内的所有检测或校准（包括内部校准）项目，并能有效监控检测或校准结果的准确性和稳定性。当检测或校准方法中规定了质量控制要求时，实验室应符合该要求。在开展新的检测或校准项目或使用新方法时，实验室应规定相应的质量控制方案。实验室质量监控计划包含内部质量监控和外部质量监控两个部分。

i) 实验室制定内部质量监控计划时应考虑以下因素：

- 检测或校准业务量；
- 检测或校准结果的用途；
- 检测或校准方法本身的稳定性与复杂性；
- 对技术人员经验的依赖程度；
- 参加外部比对（包含能力验证）的频次与结果；
- 人员的能力和经历、人员数量及变动情况；
- 新采用的方法或变更的方法。

ii) 外部质量监控计划不仅包括CNAS-RL02《能力验证规则》中要求的参加的能力验证参加计划，适当时，还应包含实验室间比对计划。实验室制定外部质量监控计划除应考虑上述i)中的因素外，还应考虑以下因素：

- 内部质量控制结果；
- 实验室间比对（包含能力验证）的可获得性，对没有能力验证的领域，实验室应有其他措施来确保结果的准确性和可靠性；
- **CNAS**、客户和管理机构对实验室间比对（包含能力验证）的要求。

5.9.1b) 一些特殊的检测活动，检测结果无法复现，难以按照5.9.1进行质量控制，实验室应关注人员的能力、培训、监督以及与同行的技术交流。

注1： 实验室可以采取多种质量监控手段，如：

- 定期使用标准物质来监控结果的准确性；
- 通过质控图持续监控精密度；
- 通过获得足够的标准物质，评估在不同浓度下检测结果的准确性；
- 定期留样再测或重复测量，监控同一操作人员的精密度或不同操作人员间的精密度；
- 采用不同的检测方法或设备测试同一样品，监控方法之间的一致性；
- 通过分析一个物品不同特性结果的相关性，以识别错误；
- 与其他实验室进行比对，通过采用科学的方法对比对结果进行判定，如假设检验的方法，分析其结果的准确性和可靠性。

实验室需根据检测或校准本身的特点，综合使用这些方法。若**CNAS**认可准则在特定领域的应用说明中规定了具体的质量控制要求，实验室应满足这些要求。

注2： 如果检测/校准方法中或相关程序中规定了质量控制方案，也视为一种质控计划。

注3： **CNAS**公布的**CNAS-AL07**《能力验证领域和频次表》只是**CNAS**对能力验证的最低要求。实验室应关注对于没有能力验证的领域，可以采取有何措施确保结果的准确性和可靠性。

5.9.2 适用时，实验室应使用质量控制图来监控检测或校准结果的准确性和精密度。

CL10-2012:

5.9 检测和校准结果质量的保证

a) 实验室应建立和实施充分的内部质量控制计划，以确保并证明检测过程受控及检测结果的准确性和可靠性。质量控制计划应包括空白分析、重复检测、比对、加标和控制样品的分析，计划中还应包括内部质量控制频率、规定限值和超出规定限值时采取的措施。质量控制计划应覆盖申请认可或已获认可的所有检测技术和方法。

b) 如果检测方法中规定了内部质量控制计划和程序，包括规定限值，实验室应严格执行。如果检测方法中无此类计划，适用时，实验室应采取以下方法：

(1) 空白

注：试剂空白一般每制备批样品或每20个样品做一次，样品的检测结果应消除空白造成的影响。高于接受限的试剂空白表示与空白同时分析的这批样品可能受到污染，检测结果不能被接受。当经过实验证明试剂空白处于稳定水平时，可适当减少空白试验的频次。当检测方法对空白有具体规定时，应满足方法要求。

(2) 实验室控制样品

注：实验室控制样品(LCS)可每制备批样品或每20个样品做一次。LCS应按通常遇到的基体和含量水平准备，其测定结果可建立质量控制图进行分析评价。当经过LCS测试实验证明检测水平处于稳定和可控制状态下，可适当减少LCS的测试频率。

(3) 加标

注：应在分析样品前加标，基体加标应至少每制备批样品或每个基体类型或每20个样品做一次，且添加物浓度水平应接近分析物浓度或在校准曲线中间范围浓度内，加入的添加物总量不应显著改变样品基体。

(4) 重复检测

注：重复样品一般至少每制备批样品或每个基体类型或每20个样品做一次。当经过试验表明检测水平处于稳定和可控制状态下，可适当地减少重复检测频率。

c) 适用时，实验室应使用控制图监控实验室能力。质量控制图和警戒限应基于统计原理。实验室也应观察和分析控制图显示的异常趋势，必要时采取处理措施。

注：适用时，实验室可参考ISO 5725《测试方法与结果的准确度(正确度与精密度的)》第6部分和国际理论和应用化学协会(IUPAC)“分析化学实验室内部质量控制协调指南”中给出的指南。

d) 对于非常规检测项目，应加强内部质量控制措施，必要时进行全面的分析系统验证，包括使用标准物质或已知被分析物浓度的控制样品，然后进行样品或加标样品重复分析，确保检测结果的可靠性和准确性。

e) 实验室应建立计划，尽可能参加能力验证或实验室间比对以验证其能力，其频次应与所承担的工作量相匹配。

注：CNAS公布的CNAS-RL02《能力验证规则》中规定的实验室参加能力验证活动的频次是实验室获得或维持认可的最低要求。实验室应根据检测工作量、检测方法的稳定性、内部质量控制情况、人员、设施、设备等变化情况确定参加能力验证和实验室间比对的频率。

能力验证—外部质量控制活动

■ 实验室间比对

- ◆根据预定条件，由两个或多个实验室就相同或类似的试验项目开展试验的组织、实施和评估活动。

■ 能力验证 (PT)

- ◆利用实验室间比对的方法确定实验室的检测能力。

测量审核

- 将实验室对被测物品的实际测试结果与参考值进行比较以确认实验室能力的活动；
- 一项与PT计划类似的外部质量保证措施；
- 通常与PT相互配合使用；
- 认可机构可向外部寻求样品/实物，如国家计量院。

PT结果的后续措施

■ 满意

- ◆ 记录在案以备使用

■ 不满意

- ◆ 采取纠正措施
- ◆ 确证有效性

出现不满意结果采取的措施

- a) 最根本原因分析;
- b) 造成的影响;
- c) 采取的纠正措施及相关证据(包括有效性验证及证据)。

PT的作用和意义

■ 对认可机构

- a) 评价实验室技术能力的重要技术方法之一，判断和监控实验室能力的有效手段；
- b) 维持认可机构间国际互认的基础之一。

■ 对实验室

- a) 满足认可机构、有关管理机构等的要求；
- b) 实验室自身进行质量控制的一种手段；
- c) 向客户证实具有技术能力。

使用有证标准物质进行内部质量控制

所用的标准物质应符合以下要求

1. 标准物质管理水平与预期应用水平相适应；
2. 标准物质的基体与待测试样的基体应尽可能接近；
3. 标准物质应与待测试样的有相同的形态；
4. 标准物质使用应在有效期内；
5. 标准物质的不确定度应与顾客对准确度的要求相适应，一般用1/3原则选用标准物质。

标准物质分析结果的控制

$$\frac{|x - X|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \leq 1$$

x 和 X 为检测的结果值和标准物质参考值；
 U_{lab} 和 U_{ref} 为检测结果值的扩展不确定度和标准物质的扩展不确定度。

使用标准物质是极其鼓励的，但仍有不确定度，不仅其真值有不确定度，分析具体样品时特定标准物质的相关性也有不确定度。因此，在特定情况下需要判断所声明使用的标准物质与样品性质合理接近的程度。

利用相同或不同方法进行重复检测

■ 利用相同方法进行重复检测

$$\frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}U} \leq 1$$

x_1 和 x_2 为两次检测的结果值；
 U 为检测的扩展不确定度 ($U_1 = U_2 = U$)。

■ 利用不同方法进行重复检测

$$\frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{U_1^2 + U_2^2}} \leq 1$$

x_1 和 x_2 为两次检测的结果值；
 U_1 和 U_2 为两次检测结果值的扩展不确定度。

对存留物品进行再检测

- 对存留物品进行再检测同样是重复性检测

$$\frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}U} \leq 1$$

x_1 和 x_2 为两次检测的结果值；

U 为检测结果值的扩展不确定度。

按临界值 (CD 值) 评定

- 当实验室对测量的不确定度缺乏正确的评定，而用于该测量的标准方法提供有可靠的重复性标准偏差 σ_r 和复现性标准偏差 σ_R 时，可采用本方法对测量结果进行判定。
- 根据ISO5725-6，按下式计算CD值：

$$CD = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(2.8\sigma_R)^2 - (2.8\sigma_r)^2 \left(\frac{n-1}{n} \right)}$$

- 实验室在重复条件下n次测量的算术平均值 \bar{y} 与参考值 μ_0 之差 $|\bar{y} - \mu_0|$ 小于临界值CD值，则该实验室的测量结果可以接受，实验时结果判定为满意结果，否则判定为不满意结果。

按专业标准方法规定评定

- 在En值及CD值不可获得时，如相应专业标准规定了测量结果的允许差，可按标准规定评定。
- 按下式计算Z值：

$$Z = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\Delta}$$

x_{lab} 为实验室的测量结果；

x_{ref} 为被测物质的参考值；

Δ 为标准方法中规定的允许差。

- 若 $Z \leq 1$ ，则判定实验室的结果为满意，否则判定为不满意。

CNAS-GL39:2016

化学分析实验室内部质量控制 指南 —— 控制图的应用

一、定义

分析批 analytical run, batch of analyses:

由同一分析人员、用相同的程序和试剂在同一台仪器上同时或不间断地依次对由数个待测样品和控制样品组成的一组样品进行的一组分析。

控制图 control chart:

内部质量控制的一种主要工具。将控制值按特定顺序绘制在图中并与控制限比较，以判断过程和结果是否处于控制状态。

控制限**control limits:**

控制图上用于判断过程和结果是否处于控制状态的界限。

控制限有两类，即统计控制限(**statistical control limits**)和目标控制限(**target control limits**)。每一类控制限有行动限(**action limit, AL**)和警告限(**warning limit, WL**)两个控制限值。

控制样品**control sample:**

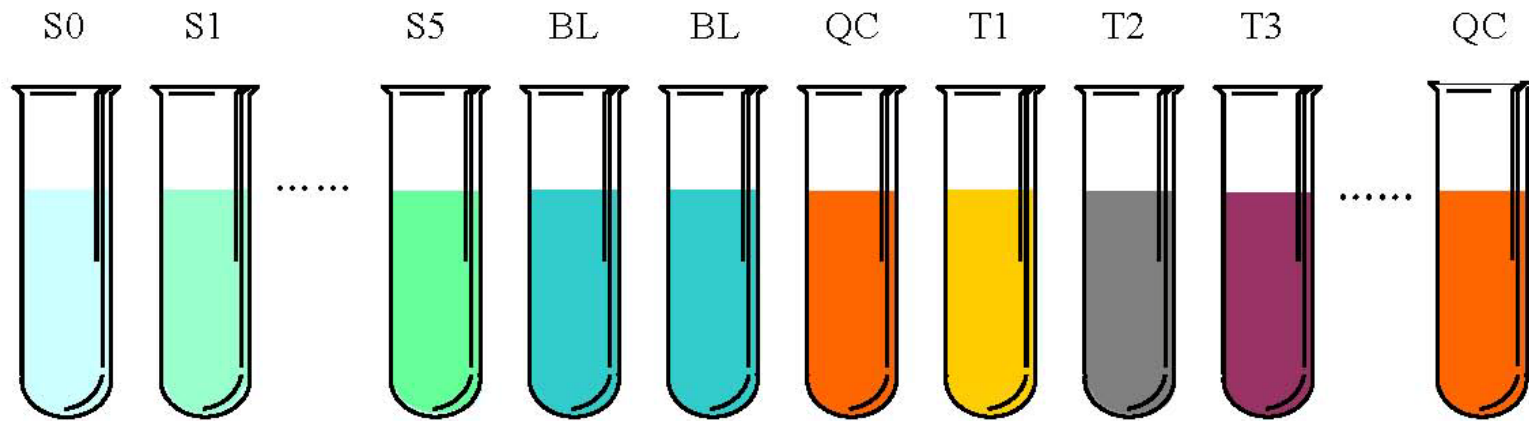
分析结果用于构建控制图的样品，如标准溶液、待测样品、空白样品。

控制值**control value:**

控制样品的分析结果，可以是单值、均值或极差。控制值应比常规样品分析结果多保留一位有效数字，并且可以报告负值，低于定量限（**LOQ**）时也应报告数值。

二、控制图的原理

控制图是实验室进行内部质量控制最重要的工具之一，其基础是将控制样品与待测样品放在一个分析批(图1)中一起进行分析，然后将控制样品的结果(即控制值)绘制在控制图上(图2)，实验室可以从控制图中控制值的分布及变化趋势评估分析过程是否受控、分析结果是否可以接受。



S0 空白; S1-S5 系列标准溶液; BL 空白样品; QC 控制样品; T1、T1、T3... 待测样品

图 1. 一个分析批(含两个控制样品)

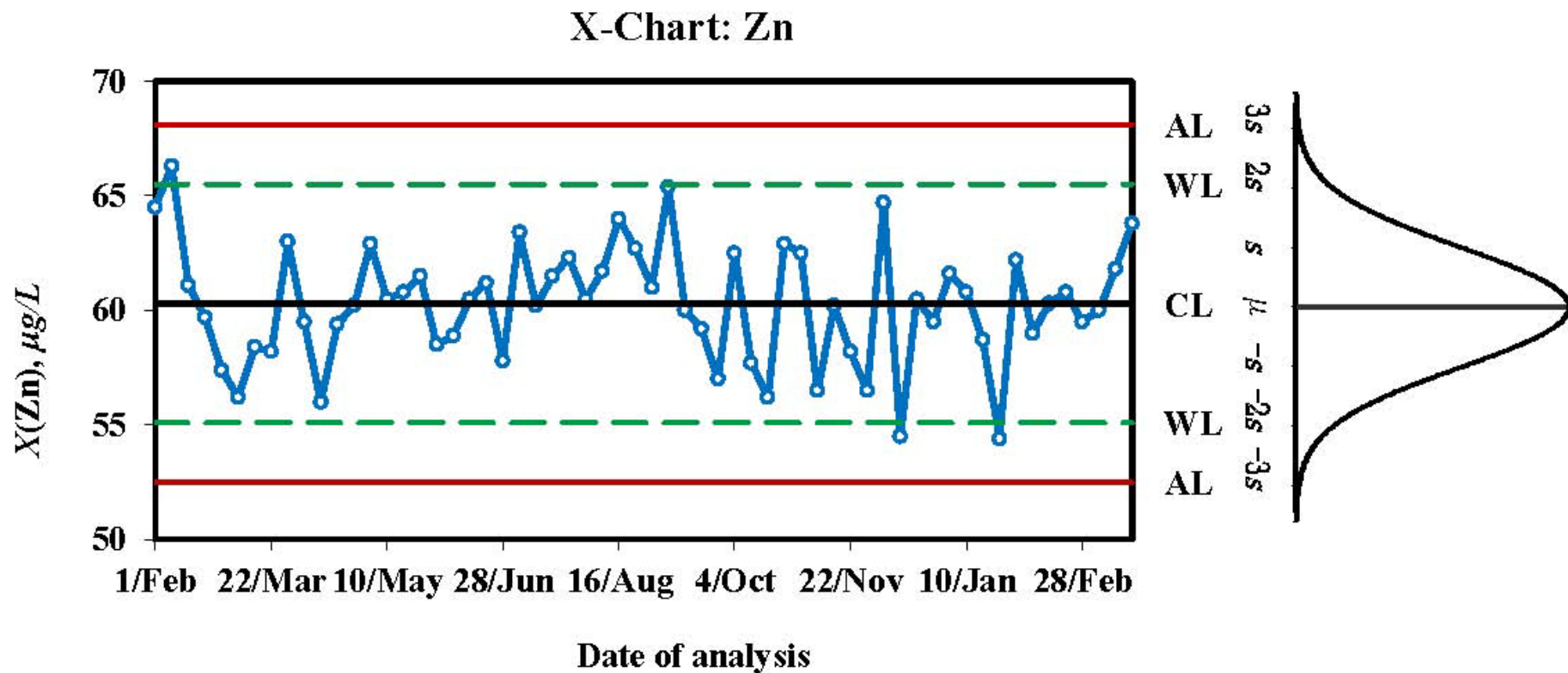


图 2. 控制图与正态分布曲线之间的关系

控制图的中位线(**central line, CL**)代表控制值的平均值或参考值。

警告限(warning limit, WL): 警告限于中位线两侧的两倍标准偏差(**2s**)距离处。在服从正态分布的情况下, 约**95%**的数据将落在警告限之内。

行动限(action limit, AL): 另外两条线位于中位线两侧的三倍标准偏差(**3s**)距离处。在服从正态分布的情况下, 约有**99.7%**的数据落在行动限之内。从统计学上来讲, 在**1000**次测量中只有**3**次测量的结果会落在行动限之外。因此, 在通常情况下, 如果控制值落在行动限之外, 分析程序中存在差错的概率是非常高的。

三、控制图的类型

■ X-图

以单个分析结果或多个分析结果的均值绘制的X-图可用于监控控制值的系统效应和随机效应。如果使用与待测样品类似的标准物质作为控制样品，则可以监控偏倚(**bias**)。与单值图相比较，均值图难于区别批内和批间精密度。

■ R-图 (*r%-图*)

极差 (**R**) 是指两个或两个以上独立样品的单个测量结果中最大值和最小值之差。X-图表明控制值落在控制限内的情况，而R-图的首要目的是监控重复性。在一个分析批中对待测样品进行双样重复分析，计算两个平行结果之间的差值，然后将差值绘制在控制图上，则可得到最简单的R-图。

四、控制样品的类型

- 第一类：有证标准物质/标准样品(CRM)
- 第二类：标准溶液、室内样品或室内标准物质/标准样品 (RM)
- 第三类：空白样品
- 第四类：待测(常规)样品

五、控制限

■ X-图的控制限和中位线

■ (1) 控制限

统计控制限： 计算一个长时间段(如一年)内控制值的标准偏差(s)。警告限为 $+2s$ 和 $-2s$ ，行动限为 $+3s$ 和 $-3s$ 。

目标控制限： 根据对分析质量的要求即对 s_{RW} 的要求估计控制图的标准偏差 s 。警告限为 $+2s$ 和 $-2s$ ，行动限设为 $+3s$ 和 $-3s$ 。

(2) 中位线

通常情况下采用一个长时间段(如一年)内控制值的平均值作为控制图的中位线。当控制样品为标准物质时中位线也可以是控制样品的参考值。

■ R-图或r%-图的控制限和中位线

极差图只有上控制限，因为极差总是正值。

(1) 统计控制限： 计算一个长时间内（如一年）极差的平均值。对双样平行分析 ($n=2$)， $s = \text{极差的均值} / 1.128$ 。中位线为极差的平均值。上警告限为 $+2.833s$ 。上行动限为 $+3.682s$ 。

- (2) 目标控制限：根据对重复性的要求估计控制图中的标准偏差 s 。当 $n=2$ 时，中位线为 $1.128s$ 。上警告限为 $+2.833s$ 。上行动限为 $+3.686s$ 。
- 计算 $R(r\%)$ 控制图中控制限的因子(2.833和3.686)可以从附录B表B3中查得，对这些因子的解释见表B3的说明。

六、控制分析的频度

- (1) 试样数量较少($n < 20$)、分析频率较高、样品基质类似：每个分析批中至少插入一个控制样品，绘制单值图或均值图。随机选择至少一个待测样品进行重复分析。至少插入一个空白样品。
- (2) 试样数量较多($n > 20$)、分析频率较高、样品基质类似：每20个试样插入一个控制样品。如果每个分析批的试样数量不同，可在每个分析批中插入固定数量的控制样品并绘制均值图，从而予以标准化。否则，应绘制单值图。至少随机选择5%的待测样品做重复分析。每20个试样插入一个空白样品。

- (3)分析频率较高、样品基质类似、但分析物浓度范围宽：按(2)的建议插入控制样品，但至少应有两个浓度水平，一个接近典型试样的中位浓度水平，另一个以大约在上十分位或下十分位浓度水平为宜。两个控制值应绘制在独立的控制图上。至少随机选择5%的待测样品做重复分析，每20个试样插入一个空白样品。
- (4)非常规分析：统计控制不适用这种情况。建议每个试样均进行重复分析。如果合适，插入足够数量且分析物浓度不同的加标样品或合成控制样品。插入空白试验。由于没有控制限，可将偏倚和精密度与来自目的适宜性的限值或其他既定的判定标准进行比较。

例：直读光谱法测定低合金钢中的Ni

控制样品	控制图	控制限	中位线
钢样-常规样品	X-图	目标控制限	平均值

以高Ni浓度的钢为控制样品。X-图中镍的浓度单位为质量%，质控要求以相对于镍含量的百分比表示。一年期间控制值的平均值为4.58，标准偏差为0.026%。控制样品按完整的测量程序(磨光和测量)分析。扩展测量不确定度(U)的要求为4%(rel)。则合成标准不确定度(uc)为2%(rel)。要求的 s_{RW} 通常设定为合成标准不确定度的50%，因而可以获得要求 s_{RW} 的估计值为：

$$s_{Rw} = uc/2 = U/4 = 4\%(rel)/4 = 1\%(rel) \text{ 或 } 0.0458\%(abs)$$

从要求的 s_{Rw} 可以计算得到目标控制限:

$$\bar{x} = 4.58\%$$

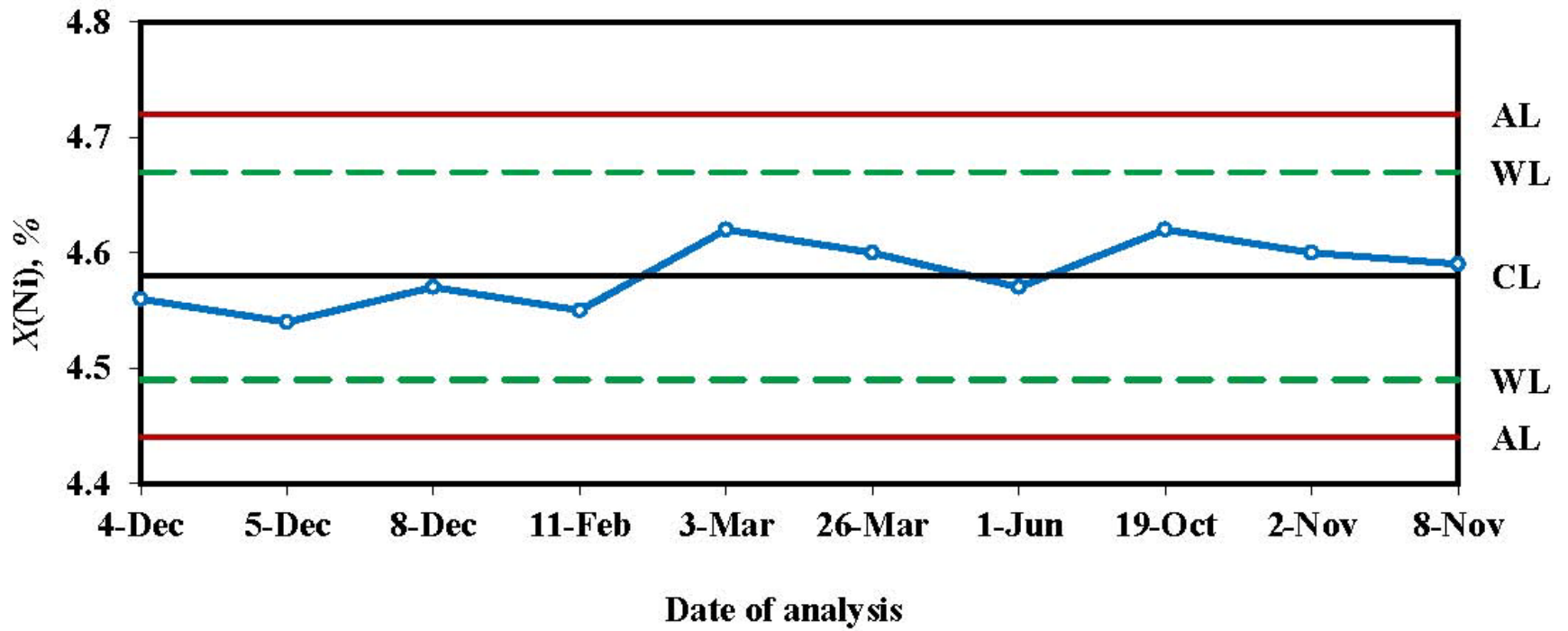
$$s_{target} = 0.0458$$

$$CL: 4.58\%$$

$$WL: (4.58 \pm 2 \times 0.0458)\% = (4.58 \pm 0.09)\% (4.67\%, 4.49\%)$$

$$AL: (4.58 \pm 3 \times 0.0458)\% = (4.58 \pm 0.24)\% (4.72\%, 4.44\%)$$

X-Chart: Ni





谢谢！

致谢：感谢陶美娟提供了PPT原稿！