



CNAS-GL027

化学分析实验室内部质量控制指南  
——控制图的应用

Guidance on Internal Quality Control in Chemical Analysis  
Laboratory——The Application of Control Chart

中国合格评定国家认可委员会

## 目 次

1	适用范围.....	3
2	术语和定义.....	3
3	控制图的原理.....	4
4	控制图的类型.....	5
4.1	X-图.....	5
4.2	R-图 (r%-图) .....	6
5	控制样品的类型.....	6
5.1	第一类：有证标准物质/标准样品(CRM).....	6
5.2	第二类：标准溶液、室内样品或室内标准物质/标准样品 (RM) .....	6
5.3	第三类：空白样品.....	7
5.4	第四类：待测(常规)样品 .....	7
6	控制限.....	7
6.1	X-图的控制限和中位线.....	8
6.2	R-图或 r%-图的控制限和中位线.....	8
6.3	建立控制限的建议.....	8
7	控制分析的频度.....	9
8	控制数据的解释及失控的处置.....	10
8.1	控制数据的解释.....	10
8.2	失控的处置.....	11
9	控制数据的长期评估.....	11
9.1	评审当前的分析质量.....	11
9.2	评估控制限的频度.....	12
9.3	改变控制限.....	12
10	参考文献.....	13
	附录 A 公式.....	14
	附录 B 表.....	16
	附录 C 示例.....	19

## 前 言

本文件由中国合格评定国家认可委员会(CNAS)制定,旨在指导化学分析实验室如何根据 CNAS-CL01: 2018 和 CNAS-CL01-A002: 2018 的相关要求在内部质量控制中运用控制图技术。

《CNAS-CL01:2018 检测和校准实验室能力认可准则》(ISO/IEC 17025:2017) 第 7.7 条规定:实验室应有监控结果有效性的程序。记录结果数据的方式应便于发现其发展趋势,如可行,应采用统计技术审查结果。实验室应对监控进行策划和审查,适当时,监控应包括但不限于以下方式:a) 使用标准物质或质量控制物质;……d) 适用时,使用核查或工作标准,并制作控制图;……实验室应分析监控活动的数据用于控制实验室活动,适用时实施改进。如果发现监控活动数据分析结果超出预定的准则时,应采取适当措施防止报告不正确的结果。

《CNAS-CL01-A002:2018 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明》第 7.7.1 条规定:实验室应对检测结果有效性进行监控。监控应覆盖到申请认可或已获认可的所有检测技术和方法,以确保并证明检测过程受控以及检测结果的准确性和可靠性。内部质量控制方法应包括但不限于空白分析、重复检测、比对、加标和控制样品的分析中的一种或几种。内部质控实施时还应考虑内部质量控制频率、规定限值和超出规定限值时采取的措施。……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。

本文件主要参照北欧创新中心的技术报告<sup>[1]</sup>、国际理论与应用化学联合会(IUPAC)的技术报告<sup>[2]</sup>和国际标准化组织(ISO)的技术规范<sup>[3]</sup>编制。

# 化学分析实验室内部质量控制指南

## ——控制图的应用

### 1 适用范围

本指南适用于化学分析实验室运用控制图技术进行内部质量控制的活动。本指南不作为 CNAS 认可评审的依据。

### 2 术语和定义

本文件中的通用术语采用 ISO/IEC GUIDE 99-2007 “国际计量学词汇--基本和通用概念及相关术语(VIM)”的定义。此外，还应用了以下术语：

#### 2.1 内部质量控制 **internal quality control**

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。

#### 2.2 目的适宜性 **fitness for purpose**

测量过程产生的数据能使用户针对某一明确目的做出技术上和管理上正确决定的程度。

#### 2.3 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。

#### 2.4 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。

#### 2.5 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。

#### 2.6 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。

#### 2.7 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。

## 2.8 统计控制 statistical control

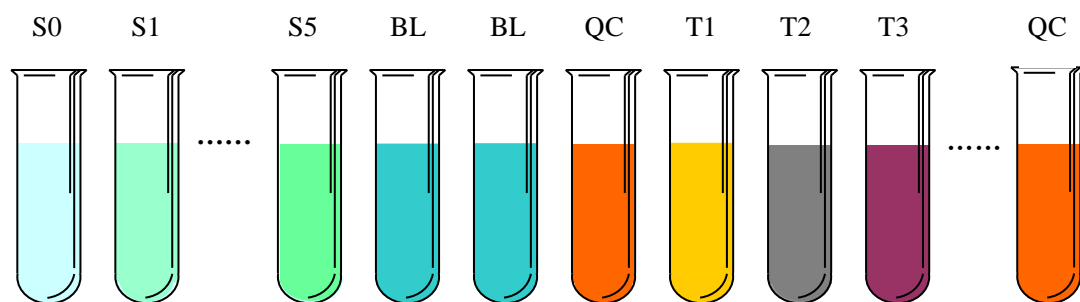
分析系统所表现出来的变异仅由偶然原因造成。在统计控制下，分析系统的性能是可预期的。

## 2.9 粗大误差 gross error

由于分析人员的过失(如操作、读数、记录和运算错误)或分析条件突然变化(如温度突变、电磁/静电干扰、仪器故障)而引起的误差。

## 3 控制图的原理

化学分析实验室的内部质量控制是实验室对自己的分析方法和操作程序所进行的持续的、严格的评估。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。控制图的一般原理和方法见文献<sup>[4-6]</sup>。



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)

在控制图中，如果所有控制值都落在上下警告限之间，表明分析程序在规定的限值范围内运行，可以报告待测样品的分析结果。如果控制值落在上下行动限之外则说明分析程序有问题，不得报告待测样品的分析结果，而应采取纠正行动，识别误差的来源并予以消除。如果控制值落在警告限之外但在行动限之内，则应根据特定的规则进行评估(详见第 8 章)。

控制图是基于控制样品分析结果随机变化的正态分布统计特性。正态分布曲线与等效的控制图(X-图)之间的关系见图 2。控制图的中位线(central line, CL)代表控制值的平均值或参考值。除中位线外,控制图中通常还有四条线。其中两条称为警告限(warning limit, WL)。警告限位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。另外两条线位于中位线两侧的三倍标准偏差( $3s$ ) 距离处,称为行动限(action limit, AL)。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。

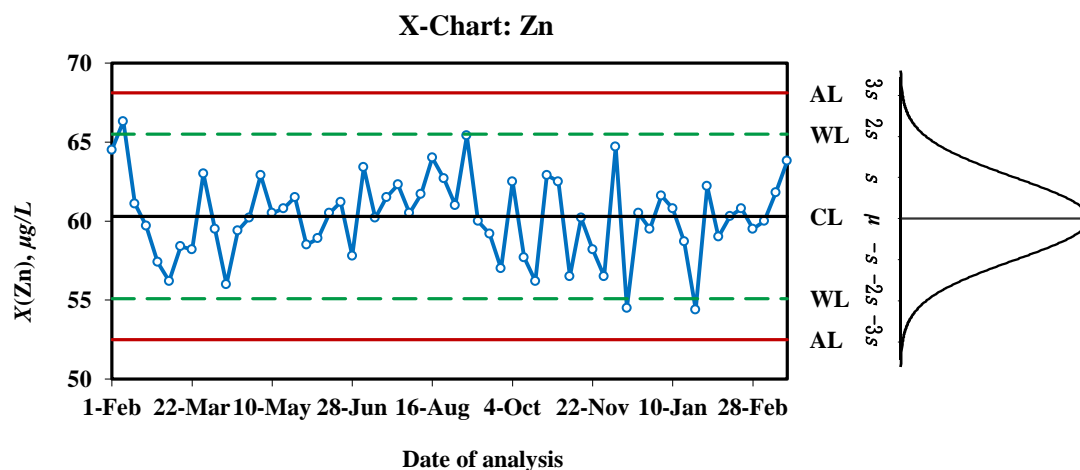


图 2. 控制图与正态分布曲线之间的关系

实验室应从目的适宜性原则出发建立控制程序,包括选择合适的控制样品,确定控制图的类型,建立控制限,以及确定控制分析的频度等。在控制程序运行的过程中,还应对控制结果进行定期评估。

控制样品的分析结果还可用于评估测量不确定,见 CNAS-GL022 和 ISO/TS 13530:2009(E)附录 C<sup>[3]</sup>。

#### 4 控制图的类型

化学分析实验室内部质量控制用到的最重要的控制图有两类,即 X-图(单值图或均值图)和 R-图(极差图)。

##### 4.1 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。

空白值 X-图是 X-图的一个特殊应用，它是基于对不含分析物或分析物含量非常低的样品(空白样品)的分析。空白值 X-图可以提供关于试剂污染和测量系统状态的特殊信息。空白值的期望值是 0，因此，理想情况下空白值 X-图的中位线应是零值线。

回收率 X-图是 X-图的另外一个特殊应用。可以通过对样品加标并测定加标回收率的方法来检验基体对分析程序的干扰。回收率的期望值是 100%，因此，理想情况下回收率 X-图的中位线应是 100%。

#### 4.2 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。极差通常与样品浓度成比例(在检出限水平以上)。因此，控制图中的控制值更宜采用相对极差值即  $r\%$ ，得到的控制图即为  $r\%$ -图。

### 5 控制样品的类型

控制样品的基质应与待测样品尽可能相同，应有良好的稳定性、有足够的量、有合适的分析物浓度并便于保存。同时满足这些条件的控制样品是很难得到的，实验室可以用不同类型的控制样品来满足质量控制的需要。

#### 5.1 第一类：有证标准物质/标准样品(CRM)

有证标准物质/标准样品(CRM)的分析结果可以给出分析程序可能存在的系统效应(偏倚)。如果在一个分析批中对 CRM 进行重复分析，还可以用标准偏差(或极差)来估计测量的重复性。由于 CRM 的均匀性通常比待测样品更好，因此使用 CRM 作为控制样品，其重复性通常要优于待测样品。

这类控制样品可以使用 X-图，如果对控制样品进行两个或两个以上平行样的重复分析，也可以使用 R-图。

#### 5.2 第二类：标准溶液、室内样品或室内标准物质/标准样品 (RM)

这类控制样品可以给出随机效应和部分系统效应。标准溶液可以从外部供应

商购买，但通常由实验室自己配制。对实验室收集(或从送检的样品中选择)的稳定、均匀、天然的室内基质样品，应确保样品量足够数年之用。合成的室内控制样品是以纯化学品和纯溶剂(如水)模拟待测样品的基质组成配制的，其浓度标称值的扩展不确定度应小于控制图中标准偏差的五分之一。

制备合成控制样品和方法校正的标准溶液应使用不同的化学品。如果使用同一试剂或同一储备液既配制校正标准又配制控制样品，就不可能发现试剂的纯度误差或储备液的配制误差。由于在大多数情况下合成样品与真实样品分析结果的精密度不同，因此，在可能的情况下应选择稳定、均匀的真实样品作为控制样品。

这类控制样品可以使用 X-图，如果对控制样品进行两个或两个以上的重复分析，也可以使用 R-图。

### 5.3 第三类：空白样品

这类控制样品既可用于监控检出限，还可用于监控污染。在低浓度时，空白误差所导致的系统效应也可以用这类控制样品来进行监控。

这类控制样品可以是分析程序中用于空白校正的空白样品。因此，制作空白控制图不用增加额外的分析。

此类控制样品通常使用 X-图，也可以使用 R-图。

### 5.4 第四类：待测(常规)样品

当第一类和第二类控制样品精密度小于待测样品时，例如，在只有合成控制样品或非常均匀的 CRM 可用的情况下，应使用第四类控制样品。当不能获得稳定的控制样品(第二类)时(一个典型的例子是水中的溶解氧和叶绿素 A)，或在非常规分析中，以待测样品作为控制样品是非常有价值的。对待测样品进行重复分析可以给出批内随机变化的实际情况。用待测样品进行加标回收试验则可以监控分析的正确度和基体干扰。这类控制样品通常是从待测样品中随机选择。

此类控制样品应使用  $r\%$ -图。

## 6 控制限

建立控制限有两种方法。最常用的方法是不考虑分析质量要求而仅仅依据分析方法的性能来建立控制限，这就是统计控制限(statistical control limits)。另外一种方法是从分析质量的预定要求(包括法律法规的要求、分析方法标准对内部质量控制的要求、实验室内部规定的必须保证的分析数据的精密度和正确度要求以



及客户的要求等)或分析结果的预期用途出发估计室内复现性要求,从而建立控制限,这就是目标控制限(target control limits)。当控制值不服从正态分布、控制值太少不够统计分析之用,或实验室已有内部或外部规定的控制限值时应使用目标控制限。

## 6.1 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。

## 6.2 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: 计算一个长时段内(如一年)极差的平均值。对双样平行分析( $n=2$ ),  $s$ =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。

## 6.3 建立控制限的建议

(1) 启动质控。为一个新方法启动质量控制, 初始控制限和中位线可以通过 25 个控制值进行估计。只有经过一个长时段(如一年)的运行, 才可以固定控制限和中位线。

(2) 固定控制限。对稳定的控制样品, 建议使用固定的控制限而不是经常变动的控制限。为获得可靠的统计控制限, 应根据一年以上且不少于 60 个控制值来计算标准偏差。如果时间太短, 会低估标准偏差。

(3) 固定中位线。建议建立固定的中心。为获得可靠的中位线，一年的时间是合适的。如果时间过短，很可能得到不可靠的估计值。

(4) 重复分析/样品。建议对待测样品和控制样品分析相同数目的子样品。如果待测样品报告的是双样重复分析(全流程)的平均值，则在 X-图中应以控制样品双样重复分析结果的平均值作图。如果在同一分析批中对控制样品进行了多次分析，一个或所有的控制值均可绘制在 X-图中。

(5) 多成分分析。如果在一次质控分析可同时测定多个分析物，例如 ICP、XRF、GC 等，强烈建议用目标控制限，或对次要的分析物设定较宽的统计控制限。如果测定的分析物超过 20 个，且所有的分析物都使用统计控制限，那么平均来说每 1 次分析会有 1 个分析物的控制值(相当于 5%的控制值)落在警告限之外。同样，每 17 次分析会有 1 次分析中的 1 个分析物的控制值落在行动限之外。

## 7 控制分析的频度

确定控制分析的频度应考虑分析系统的稳定性，并在质量控制和样品分析之间取得平衡。最低的要求是每个分析批中应至少分析一个控制样品。如样品中分析物浓度范围大，应采用至少两个不同浓度水平的控制样品。原则上控制样品应按随机的顺序进行分析，但建议每个分析批开始和结束前各分析一次控制样品。以下是关于控制样品分析频度的建议：

(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。

以上建议只适用于一般的情况，对特殊情况，应根据目的适宜性原则决定控制分析的频度。

## 8 控制数据的解释及失控的处置

在记录控制数据时，应同时记录对解释控制数据有重要意义的所有信息，以便为此后发生失控时查找失控的原因提供可能。

在日常工作中，如果控制值落在控制限之外，或观察到在一个时间段内控制值呈现一种特定的、系统性的变化模式时，应特别警惕。

### 8.1 控制数据的解释

控制数据的日常解释有三种可能的情况：方法受控，方法受控但统计失控，方法失控。

#### (1) 方法受控，如果：

- 控制值落在警告限之内；或
- 控制值在警告限和行动限之间，但前两个控制值在警告限之内。

在这种情况下，可以报告分析结果。

(2) 方法受控但统计失控，如果所有控制值落在警告限之内(最后 3 个控制值中最多有 1 个落在警告限和行动限之间)，且：

- 连续 7 个控制值单调上升或下降；或
- 连续 11 个控制值中有 10 个落在中线的同一侧。

在这种情况下，可以报告分析结果，但问题可能在发展。应尽早发现重要的变化趋势（例如，大多数控制值虽然在警告限之内但离中位线很远），以避免将来发生严重的问题。

#### (3) 方法失控，如果：

- 控制值落在行动限之外；或
- 控制值落在警告限和行动限之间，且前两个控制值中至少有一个也落在警告限和行动限之间(三分之二规则)。

在这种情况下，不得报告分析结果。所有在上一个受控的控制值之后分析的

样品均应重新分析。

## 8.2 失控的处置

给出失控后实验室应如何行动的一般原则是很难的。不同的情况不可能用完全相同的方式处理。分析人员的经验和常识对纠正行动的选择是非常重要的。

(1) 识别粗大误差。方法是在与分析该批样品完全相同的条件下, 严格按照分析方法重新分析控制样品, 尽可能避免粗大误差。如果新的控制值受控, 可以认为前次分析未严格按分析方法进行, 或者发生了粗大误差, 可以重新分析整个分析批; 如果新的控制值仍然失控但可重复, 则说明极有可能存在系统误差。

(2) 消除系统误差。为检查系统误差, 可以分析不同类型的能够监控分析程序正确度的控制样品, 如基质 CRM、标准溶液、合成样品、加标的待测样品、空白样品等。为检查依赖于试剂和方法的误差, 控制样品中分析物的浓度应能覆盖整个分析范围, 最少也应包括位于工作范围低浓度端和高浓度端的控制样品各一个。在检查确认存在系统误差的情况下, 应逐个步骤进行检查以找出导致偏倚的原因, 如变换试剂、设备和人员等。

(3) 改善精密度。逐个步骤进行检查, 找出对总误差贡献最大的步骤, 以改善分析方法总的精密度。

发现的问题及其解决方案应予以记录。

## 9 控制数据的长期评估

评估一段时间的控制数据, 目的是回答以下两个问题: (1) 实验室当前的质量(随机和系统效应)如何? 质量是否发生了显著的变化? (2) 控制图中, 用于监测分析失控的控制限和中位线是否仍然最佳? 这是 QC 中最困难的问题之一, 本文只能给出通用的指南。

### 9.1 评审当前的分析质量

这主要是评审统计控制限和平均值中位线。评估是对控制图上最后 60 个数据点进行评审。需要注意的是, 在这 60 个数据点中有一些数据点可能已经包括在上一次的评估中了, 但必须至少有 20 个新的数据点。评审步骤如下:

(1) 计算控制结果落在警告限之外的点数。如果落在警告限之外的点数多于 6 个或少于 1 个, 表明(对 60 个数据点)分析的精密度发生了变化。

(2) 计算最近 60 个结果的平均值, 与前一次的平均值(中位线)比较, 如果两

者之差大于  $0.35s$ ，表明(对 60 个数据点)平均值发生了变化。

## 9.2 评估控制限的频度

保持控制限和中位线在一个时间段内的稳定，对控制图成功使用非常重要。中位线和控制限不应频繁变化，否则将很难监测分析质量的渐变。实验室应有政策规定多长时间评估一次控制限，以及需要改变控制限时如何做出决定。建议每年评估一次控制限和中位线。对不常开展的分析，例如每个月进行一次的分析，建议获得 20 个新的控制值后进行评估。

最近一次评估后，如果新的控制值少于 20 个，则不应改变控制限，否则会使控制限的不确定度过大，带来控制限不合理涨落的风险。

## 9.3 改变控制限

目标控制限只有在客户要求有变化的情况下才可以改变。因此本部分内容主要与统计控制限相关。

如上所述，控制限和中位线应每年或每新增 20 个数据点后评估一次。但评估并不必然意味着应改变控制限。只有在精密度或偏倚发生显著变化的情况下才可以考虑改变控制限。

如果按照 9.1 之(1)和(2)的评审表明精密度或平均值有变化，应对精密度和平均值分别进行 F 检验和 t 检验，看变化是否显著。F 检验和 t 检验应进行双侧检验，且按惯例取 95%的置信水平。见附录 C 例 C8。

如果精密度显著增大，但与客户的要求相比这个变化是可接受的，应根据第 6 章的方法计算新的警告限和行动限。

当控制图中所考虑的 60 个数据点(或更多)中有失控情况时(见第 8 章)，应予以特别关注。如果在分析时可以识别出失控的原因，那么在计算新的控制限时应将失控的控制值剔除。然而，难免会出现无法识别原因的失控情况。这些数据可能是这个特定分析批中没有检测到的错误所造成的，在计算中将这些数据包括进去可能导致虚大的标准偏差。另一方面，如果剔除这些数据，特别是在一组数据中有不止一个这样的数据时，可能导致过小的标准偏差和虚窄的控制限，从而导致更多表面失控情况的发生。

一个实用的方法是剔除距离中位线超过 4 倍标准偏差的数据而保留其他的数据。如果在所考虑的 60 个数据中这种失控情况不止一个，这就超出了我们的

预期，此时有充分的理由对整个分析程序进行仔细的检查，查找重复出现失控情况的原因。

最后，必须要强调的是，内部质量控制也不是万无一失的。如前所述，在大多数情况下，内部质量控制是基于对一个正常运行的分析系统的统计参数的估计值。因而对于统计控制而言，质量控制受“两类错误”的控制，即受控的分析批偶尔会被拒绝(第一类错误)，而失控的分析批偶尔也会被接受(第二类错误)。更重要的是，内部质量控制通常无法识别影响单个试样分析结果的是偶然发生的粗大误差还是分析系统的短期波动。此外，基于内部质量控制结果的推论只适用于分析方法验证范围内的试样。尽管有这些限制，内部质量控制仍然是确保实验室检测数据质量可以依靠的最主要的手段。实验室如果能够正确实施内部质量控制，其效果是非常好的。

## 10 参考文献

- [1] H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, I. Mäkinen. Internal Quality Control - Handbook for Chemical Laboratories. NT TECHN REPORT 569 ed 4<sup>th</sup>, 2011.
- [2] IUPAC: 1995, Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories (Technical Report), Pure and Appl. Chem. 67(4), 649–666 (1995).
- [3] ISO/TS 13530:2009. Water Quality—Guidance on Analytical Quality Control for Chemical and Physicochemical Water Analysis.
- [4] GB/T 4091-2001 / ISO 8258-1991 常规控制图.
- [5] ISO 7870-1-2014 Control charts - Part 1: General guidelines.
- [6] ISO 7870-2-2013 Control charts - Part 2: Shewhart control charts.

## 附录 A 公式

### A.1 平均值( $\bar{x}$ )

单个结果( $x_i$ )之和除以结果的个数:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

### A.2 标准偏差( $s$ )

单个测量结果( $x_i$ )分布在平均值( $\bar{x}$ )周围精密度的量度:

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

自由度  $df=n-1$

### A.3 变异系数(CV)

以相对于平均值( $\bar{x}$ )的百分数表示的标准偏差:

$$CV(\%) = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}}$$

### A.4 用极差计算标准偏差( $n=2$ )

用 R-图时计算, 这里的极差为两个值之间差值的绝对值:

$$s = \frac{\text{极差}}{1.128} (n = 2)$$

$n$  为 3~5 时的因子见附录 B 表 B3。

### A.5 F 检验

用于评估两组测量数据的标准偏差( $s_1$ 和 $s_2$ )是否存在显著性差异:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} (s_1 > s_2)$$

当求得的 F 值大于附录 B 表 B2 中 F 的临界值时, 两个标准偏差存在显著性差异。

### A.6 t 检验

用于评估一组测量数据的平均值( $\bar{x}$ )与接受标准值(T)之间是否存在显著性差异:

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

或者，评估两组不同分析结果的平均值( $\bar{x}_1$ 和 $\bar{x}_2$ )之间是否存在显著性差异：

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_C} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

$s_C$ 为合并标准偏差。见公式 A.8

当计算的 t 值大于附录 B 表 B1 中查得的临界值时，两个值之间的差异在统计学上具有显著性。

### A.7 多组分析结果的合并均值( $\bar{x}_C$ )

通过  $k$  组分析的平均值共  $n_1+n_2+\dots+n_k=n_{tot}$  个观察值计算：

$$\bar{x}_C = \frac{n_1\bar{x}_1 + n_2\bar{x}_2 + \dots + n_k\bar{x}_k}{n_{tot}}$$

### A.8 多组分析结果的合并标准偏差( $s_C$ )

通过  $k$  组分析的标准偏差共  $n_1+n_2+\dots+n_k=n_{tot}$  个观察值计算：

$$s_C = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{n_{tot} - k}}$$

自由度  $df=n_{tot}-k$

如果不同组的  $n$  相同，则：

$$s_C = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2}{k}}$$



## 附录 B 表

表B1 t检验值临界值表(双侧检验)

自由度	置信水平				自由度	置信水平			
	90	95	99	99.9		90	95	99	99.9
1	6.31	<b>12.7</b>	63.7	637	21	1.72	<b>2.08</b>	2.83	3.82
2	2.92	<b>4.30</b>	9.92	31.6	22	1.72	<b>2.07</b>	2.82	3.79
3	2.35	<b>3.18</b>	5.84	12.9	23	1.71	<b>2.07</b>	2.81	3.77
4	2.13	<b>2.78</b>	4.60	8.61	24	1.71	<b>2.06</b>	2.80	3.75
5	2.01	<b>2.57</b>	4.03	6.86	25	1.71	<b>2.06</b>	2.79	3.73
6	1.94	<b>2.45</b>	3.71	5.96	26	1.71	<b>2.06</b>	2.78	3.71
7	1.89	<b>2.36</b>	3.50	5.41	27	1.70	<b>2.05</b>	2.77	3.69
8	1.86	<b>2.31</b>	3.36	5.04	28	1.70	<b>2.05</b>	2.76	3.67
9	1.83	<b>2.26</b>	3.25	4.78	29	1.70	<b>2.05</b>	2.76	3.66
10	1.81	<b>2.23</b>	3.17	4.59	30	1.70	<b>2.04</b>	2.75	3.65
11	1.80	<b>2.20</b>	3.11	4.44	35	1.69	<b>2.03</b>	2.72	3.59
12	1.78	<b>2.18</b>	3.05	4.32	40	1.68	<b>2.02</b>	2.70	3.55
13	1.77	<b>2.16</b>	3.01	4.22	45	1.68	<b>2.01</b>	2.69	3.52
14	1.76	<b>2.14</b>	2.98	4.14	50	1.68	<b>2.01</b>	2.68	3.50
15	1.75	<b>2.13</b>	2.95	4.07	55	1.67	<b>2.00</b>	2.67	3.48
16	1.75	<b>2.12</b>	2.92	4.02	60	1.67	<b>2.00</b>	2.66	3.46
17	1.74	<b>2.11</b>	2.90	3.97	80	1.67	<b>1.99</b>	2.64	3.42
18	1.73	<b>2.10</b>	2.88	3.92	100	1.66	<b>1.98</b>	2.63	3.39
19	1.73	<b>2.09</b>	2.86	3.88	120	1.66	<b>1.98</b>	2.62	3.37
20	1.72	<b>2.09</b>	2.85	3.85	∞	1.64	<b>1.96</b>	2.58	3.29

表 B2 置信水平 95%(双侧检验)、自由度 4~120 的 F 检验临界值

$F_{1-\alpha}$  值( $df_1, df_2$ ),  $\alpha=0.025$

$df_1$	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
$df_2$														
<b>4</b>	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.84	8.75	8.66	8.56	8.51	8.46	8.41	8.36	8.31
<b>5</b>	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.62	6.52	6.43	6.33	6.28	6.23	6.18	6.12	6.07
<b>6</b>	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.46	5.37	5.27	5.17	5.12	5.07	5.01	4.96	4.90
<b>7</b>	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.76	4.67	4.57	4.47	4.42	4.36	4.31	4.25	4.20
<b>8</b>	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.30	4.20	4.10	4.00	3.95	3.89	3.84	3.78	3.73
<b>10</b>	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.72	3.62	3.52	3.42	3.37	3.31	3.26	3.20	3.14
<b>12</b>	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.37	3.28	3.18	3.07	3.02	2.96	2.91	2.85	2.79
<b>15</b>	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.06	2.96	2.86	2.76	2.70	2.64	2.59	2.52	2.45
<b>20</b>	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.77	2.68	2.57	2.46	2.41	2.35	2.29	2.22	2.14
<b>24</b>	3.38	3.15	2.99	2.87	2.78	2.64	2.54	2.44	2.33	2.27	2.21	2.15	2.08	2.01
<b>30</b>	3.25	3.03	2.87	2.75	2.65	2.51	2.41	2.31	2.20	2.14	2.07	2.01	1.94	1.87
<b>40</b>	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72
<b>60</b>	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58
<b>120</b>	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.61	1.53	1.43

$df_1$ =分子( $s_1^2$ )的自由度,  $df_2$ =分母( $s_2^2$ )的自由度,  $s_1 > s_2$ 。

**表 B3 用极差的均值估计标准偏差、计算 R-图的中位线值、警告限和行动限的因子**

重复分析数	标准偏差s (极差的均值 <sup>(1)</sup> /d <sub>2</sub> )	中位线CL (d <sub>2</sub> •s)	警告限WL (D <sub>WL</sub> <sup>(2)</sup> •s)	行动限AL (D <sub>2</sub> •s)
2	极差的均值/1.128	1.128•s	2.833•s	3.686•s
3	极差的均值/1.693	1.693•s	3.470•s	4.358•s
4	极差的均值/2.059	2.059•s	3.818•s	4.698•s
5	极差的均值/2.326	2.326•s	4.054•s	4.918•s

注：(1) 极差的均值 =  $\frac{\sum(Max-Min)}{n_{samples}}$

$$(2) D_{wl} = d_2 + \frac{2}{3}(D_2 - d_2)$$

说明：

(1) X-图和 R-图中控制限的置信水平

对正态分布，X-图的行动限(±3s)的置信水平为99.73%。运用不确定度传播，相同置信水平下双样重复测量 R-图的行动限 (D<sub>2</sub>) 应为 $4.25(\pm 3\sqrt{2} = 4.25)$ ，但 GB/T 4091-2001(idt ISO 8258:1991)给出的因子为 3.686，对正态分布其对应的置信水平为 99.1%。这是通常采用的值，效果很好。

用注(2)的公式计算的 R-图的警告限，与 X-图具有相同的置信水平(约 95.5%)。

(2) 计算控制限的不同因子

如果用极差的均值而不是标准偏差直接计算警告限和行动限，双样重复测量的因子分别为 2.512 和 3.268(2.833/1.128 和 3.686/1.128)。

## 附录 C 示例

## 例 C1. X 射线荧光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%(%abs)，质控要求以相对于镍含量的百分比表示(%rel)。一年期间控制值的平均值为 4.58%(abs)，标准偏差为 0.026%(abs)。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( $u_c$ )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 $s_{RW}$ 的的估计值为：

$$s_{RW} = \frac{u_c}{2} = \frac{U}{4} = \frac{4\%(rel)}{4} = 1\%(rel) \text{ 或 } 0.0458\%(abs)$$

从要求的 $s_{RW}$ 可以计算得到目标控制限：

$$\bar{x} = 4.58\%(abs)$$

$$s_{target} = 0.0458(abs)$$

$$CL: 4.58\%(abs)$$

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

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

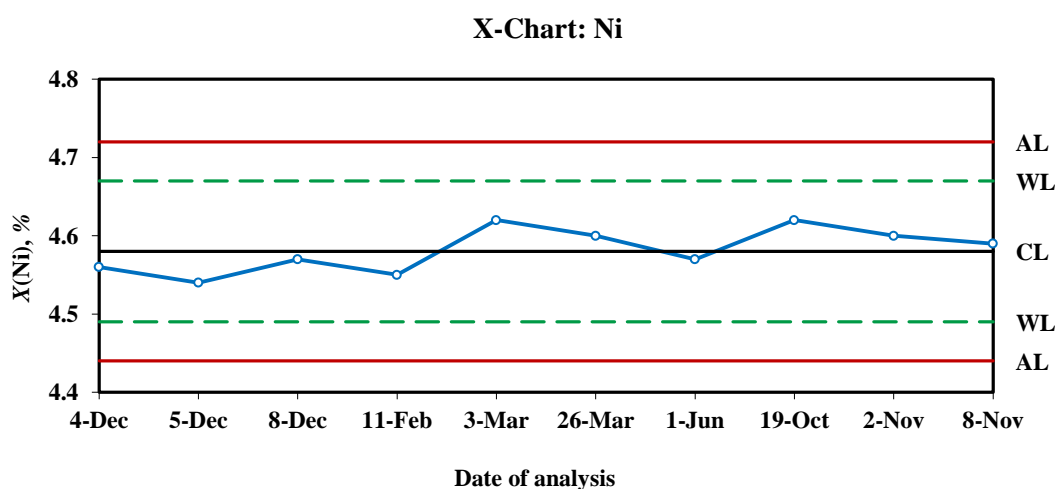


图 C1. X 射线荧光光谱法测定低合金钢中 Ni 的 X-图

## 例 C2. X 射线荧光光谱法测定低合金钢中的 Co

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

以低 Co 含量的钢为控制样品。一年期间控制值的平均值为 0.0768%(abs)，标准偏差为 0.00063%(abs)。控制样品按完整的测量程序(磨光和测量)分析。

检出限 LOQ 要求为 0.010%(abs)。LOQ 通常是空白样品或低浓度样品标准偏差的 6 到 10 倍。为此，按 10 倍计算要求的标准偏差应为 0.0010%(abs)，这个值可以用于设定控制限。因此，可以根据检出限 LOQ 的要求计算控制限：

$$\bar{x} = 0.0768\%(\text{abs})$$

$$s_{\text{target}} = 0.0010\%(\text{abs})$$

$$\text{CL: } 0.0768\%(\text{abs})$$

$$\text{WL: } (0.0768 \pm 2 \times 0.0010)\% = (0.0768 \pm 0.0020)\% \text{ (0.0788\%, 0.0748\%)}$$

$$\text{AL: } (0.0768 \pm 3 \times 0.0010)\% = (0.0768 \pm 0.0030)\% \text{ (0.0798\%, 0.0738\%)}$$

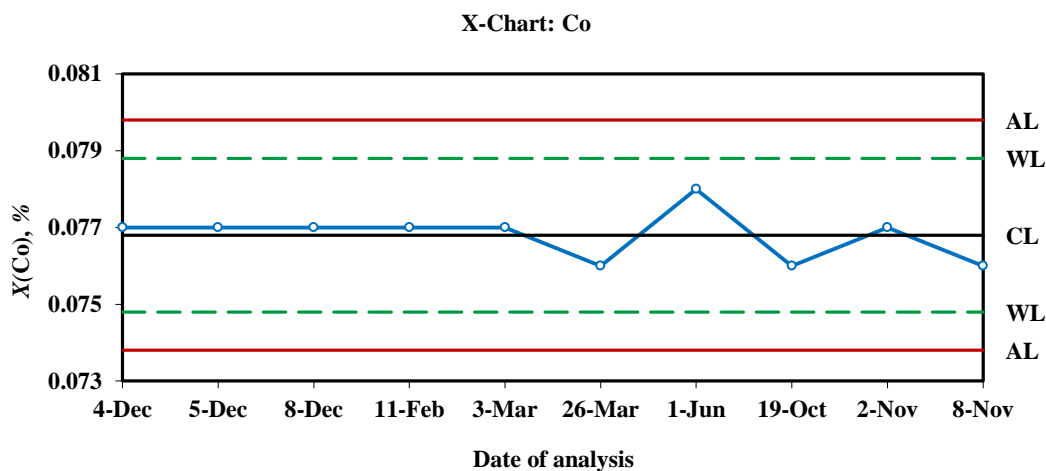


图 C2. X-射线荧光光谱法测定低合金钢中 Co 的 X-图

例 C3. 靛酚蓝法测定水中的 N-NH<sub>4</sub>

控制样品	控制图	控制限	中位线
标准溶液	X-图	统计控制限	平均值
标准溶液	R-图	统计控制限	极差的平均值

以自行配制的低浓度(20 μg/L)水溶液为控制样品。用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>配制 100 μg/L 的储备液，从储备液稀释配制控制样品。用于配制控制样品的储备液与用于配制校正标准(用 NH<sub>4</sub>Cl 配制)的储备液不同。此控制样品用于含量 2 μg/L 到 100 μg/L 范围水样中 N-NH<sub>4</sub> 的分析。

对控制样品进行双样重复分析。按以下步骤建立 X-图和 R-图：

重复分析的平均值用于绘制 X-图，所有结果的平均值作为中位线(CL)。标准偏差用于计算控制限。

重复分析得到的极差值用于绘制 R-图，极差的平均值用于中位线。标准偏差(从极差值估计)用于计算控制限。

$$\bar{x} = 19.99 \mu\text{g/L}$$

$$s = 0.52 \mu\text{g/L}$$

$$\text{CL: } 19.99 \mu\text{g/L}$$

$$\text{WL: } (19.99 \pm 2 \times 0.52) \mu\text{g/L} = (19.99 \pm 1.04) \mu\text{g/L} \quad (18.95 \mu\text{g/L}, 21.03 \mu\text{g/L})$$

$$\text{AL: } (19.99 \pm 3 \times 0.52) \mu\text{g/L} = (19.99 \pm 1.56) \mu\text{g/L} \quad (18.43 \mu\text{g/L}, 21.55 \mu\text{g/L})$$

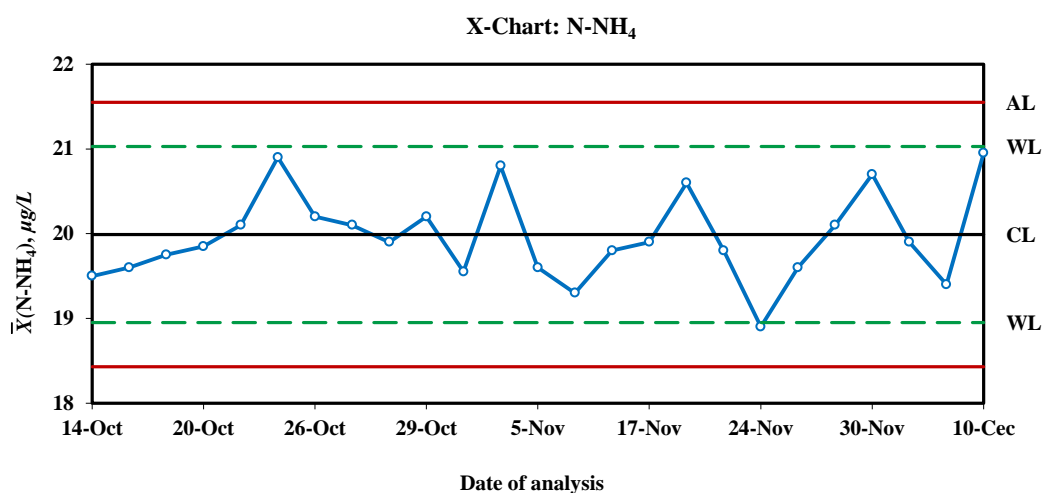


图 C3-1. 靛酚蓝法测定水中 N-NH<sub>4</sub> 的 X-图

极差的平均值= $0.559 \mu\text{g/L}$

$s = 0.559 \mu\text{g/L} \div 1.128 = 0.496 \mu\text{g/L}$

CL:  $0.559 \mu\text{g/L}$

WL:  $2.833 \times 0.496 \mu\text{g/L} = 1.41 \mu\text{g/L}$

AL:  $3.686 \times 0.496 \mu\text{g/L} = 1.83 \mu\text{g/L}$

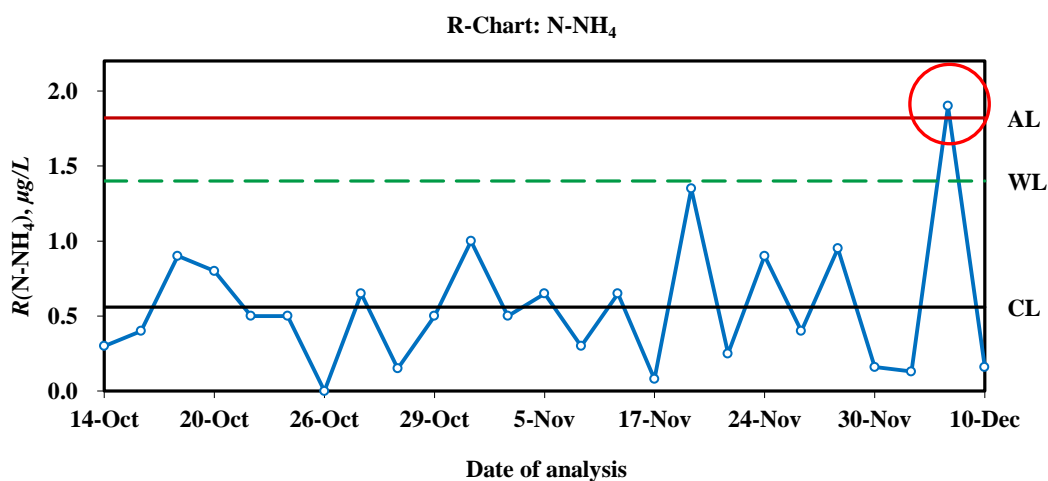


图 C3-2. 靛酚蓝法测定水中 N-NH<sub>4</sub> 的 R-图

注:

(1) 在 X-图中, 测得浓度的平均值与计算值相同, 表明在分析中没有系统效应。控制结果均在控制限之内。

(2) 在 R-图中, 有一个控制结果落在行动限之外。12月10日对控制样品和待测样品重新进行分析, 控制结果落在行动限之内。在评审 R-图时, 应剔除这个落在行动限之外的控制值(参见第8章和第9章)。

## 例 C4. ICP-MS 法测定水中的 Pb

控制样品	控制图	控制限	中位线
室内湖水样品	X-图	统计控制限	平均值

以低 Pb 浓度( $0.29 \mu\text{g/L}$ )的室内样品为控制样品。此控制样品来自湖水,用于分析低 Pb 浓度( $<1 \mu\text{g/L}$ )水样时的内部质量控制。样品用  $\text{HNO}_3$  保存,每个分析批分析一个控制样品。

按以下程序建立 X-图:

用单个控制值绘制 X-图;

用所有控制结果的平均值作为中位线;

标准偏差用于计算控制限。

$$\bar{x} = 0.294 \mu\text{g/L}$$

$$s = 0.008 \mu\text{g/L}$$

$$\text{CL: } 0.294 \mu\text{g/L}$$

$$\text{WL: } (0.294 \pm 2 \times 0.008) \mu\text{g/L} = (0.294 \pm 0.016) \mu\text{g/L} \quad (0.278 \mu\text{g/L}, 0.310 \mu\text{g/L})$$

$$\text{AL: } (0.294 \pm 3 \times 0.008) \mu\text{g/L} = (0.294 \pm 0.024) \mu\text{g/L} \quad (0.270 \mu\text{g/L}, 0.318 \mu\text{g/L})$$

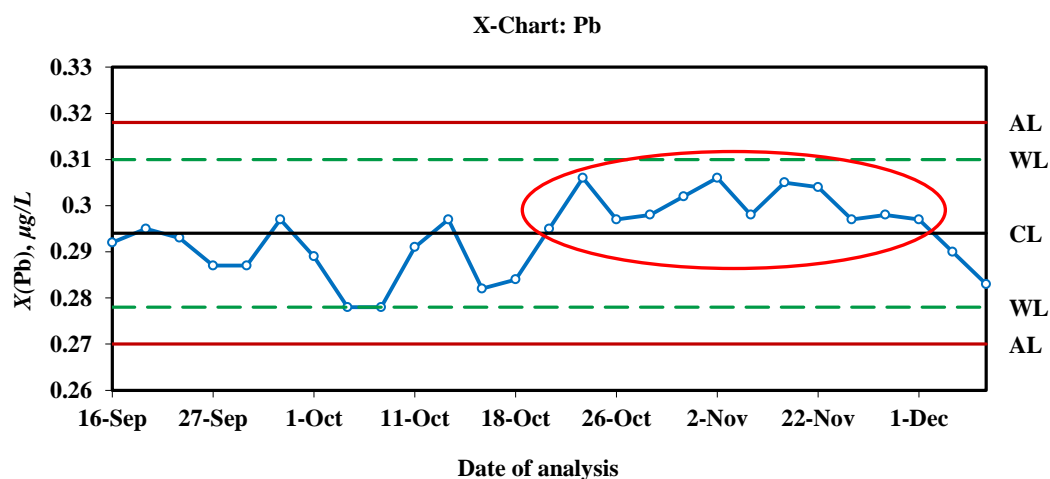


图 C4. ICP-MS 法测定水中 Pb 的 X -图

注:

(1) 在 X-图中, 控制值均在警告限之内, 未发现分析结果中存在系统效应。

(2) 有连续 12 个(10月26日至12月1日)结果位于中位线的上方, 虽然属于统计失控, 但这是可以接受的(第 8 章)。



## 例 C5. ICP-MS 法测定生物样品中的 As

样品类型	控制图	控制限	中位线
CRM	X-图	目标控制限	CRM 证书值

以高浓度 As( $18 \mu\text{g/g}$ )的 CRM(角鲨肌肉 NRC/DORM-2)作为控制样品。每个分析批分析一个控制样品。

按以下方法建立 X-图:

用单个控制值绘制 X-图;

用证书值作为中位线;

5%的目标标准偏差用于计算控制限。

证书值= $18.0 \mu\text{g/g}$

$\sigma_{target} = 5\% \times 18.0 \mu\text{g/g} = 0.9 \mu\text{g/g}$

CL:  $18.0 \mu\text{g/g}$

WL:  $(18.0 \pm 2 \times 0.9) \mu\text{g/g} = (18.0 \pm 1.8) \mu\text{g/g}$  ( $16.2 \mu\text{g/g}$ ,  $19.9 \mu\text{g/g}$ )

AL:  $(18.0 \pm 3 \times 0.9) \mu\text{g/g} = (18.0 \pm 2.7) \mu\text{g/g}$  ( $15.3 \mu\text{g/g}$ ,  $20.7 \mu\text{g/g}$ )

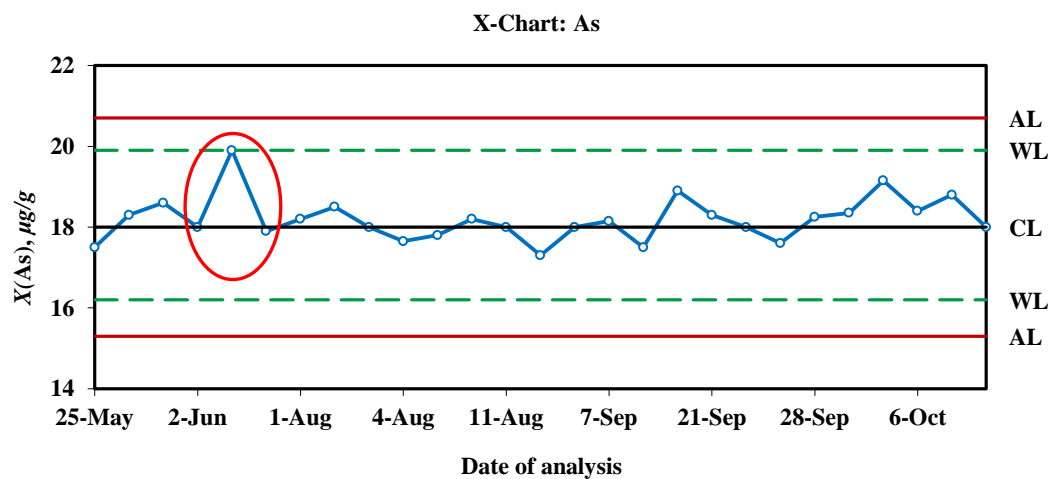


图 C5. ICP-MS 法测定生物样品中 As 的 X-图

注:

X-图中有一个控制值落在警告限之外,但其前一个和后一个控制值均落在警告限之内,说明方法是受控的(第 8 章)。

## 例 C6. 分光光度法测定水中的 P

控制样品	控制图	控制限	中位数
常规样品	$r\%$ -图	统计控制限	相对极差的平均值

以待测样品( $10\sim 50\ \mu\text{g/L}$ )为控制样品。根据方法确认结果,检出限( $3s$ 为  $2\ \mu\text{g/L}$ )。每个分析批中选取一个待测样品进行双样重复分析,结果用于绘制  $r\%$ -图。

按以下方法绘制  $r\%$ -图:

以重复分析结果的极差相对于其平均值的百分比绘制  $r\%$ -图;

以  $r\%$  的平均值为中位线;

以  $r\%$  的标准偏差计算控制限。

$$\bar{x}\% = 1.88\%$$

$$s = 1.88\% / 1.128 = 1.67\%$$

$$\text{CL: } 1.88\%$$

$$\text{WL: } 2.833 \times 1.67\% = 4.73\%$$

$$\text{AL: } 3.686 \times 1.67\% = 6.13\%$$

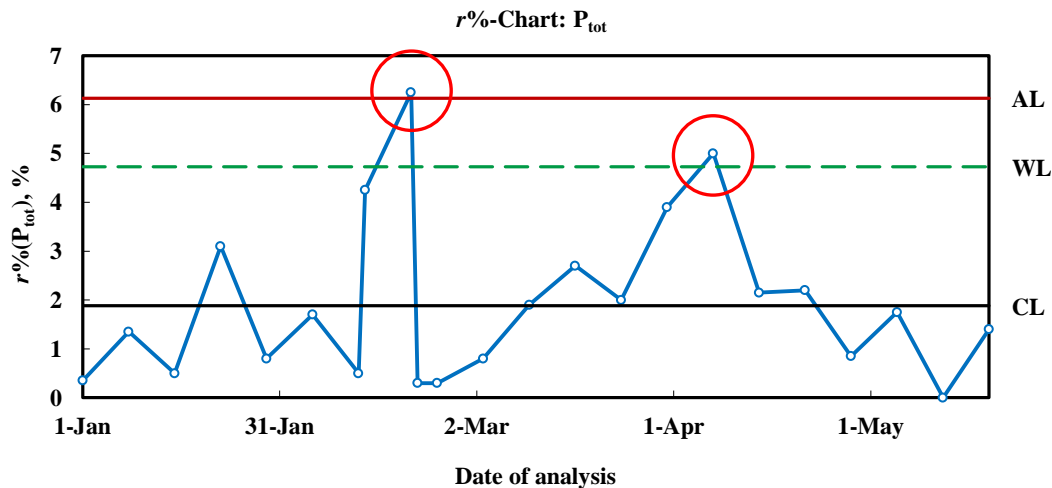


图 C6. 分光光度法测定水中总 P 的  $r\%$  -图

注:

$r\%$  图中有两个控制值落在控制限之外,第一个值还落在了行动限之外,说明重复性失控,经采取纠正行动问题解决后,重新分析控制样品和待测样品。

例 C7. 气相色谱法测定生物样品中的  $\beta$ -HCH

控制样品	控制图	控制限	中位线
CRM	X-图	目标控制限	标准值

以鳕鱼肝油 CRM(BCR/598)为控制样品，其中  $\beta$ -HCH 的含量为  $16 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。每个分析批分析一个控制样品。

按以下方法建立 X-图：

用单个控制值绘制 X-图；

用证书值作为中位线；

15%的目标标准偏差用于计算控制限。

证书值= $16.0 \mu\text{g}/\text{kg}$

$\sigma_{target} = 15\% \times 16.0 \mu\text{g}/\text{kg} = 2.4 \mu\text{g}/\text{kg}$

CL:  $16.0 \mu\text{g}/\text{kg}$

WL:  $(16.0 \pm 2 \times 2.4) \mu\text{g}/\text{kg} = (16.0 \pm 4.8) \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $11.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $20.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ )

AL:  $(16.0 \pm 3 \times 2.4) \mu\text{g}/\text{kg} = (16.0 \pm 7.2) \mu\text{g}/\text{kg}$  ( $8.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $23.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ )

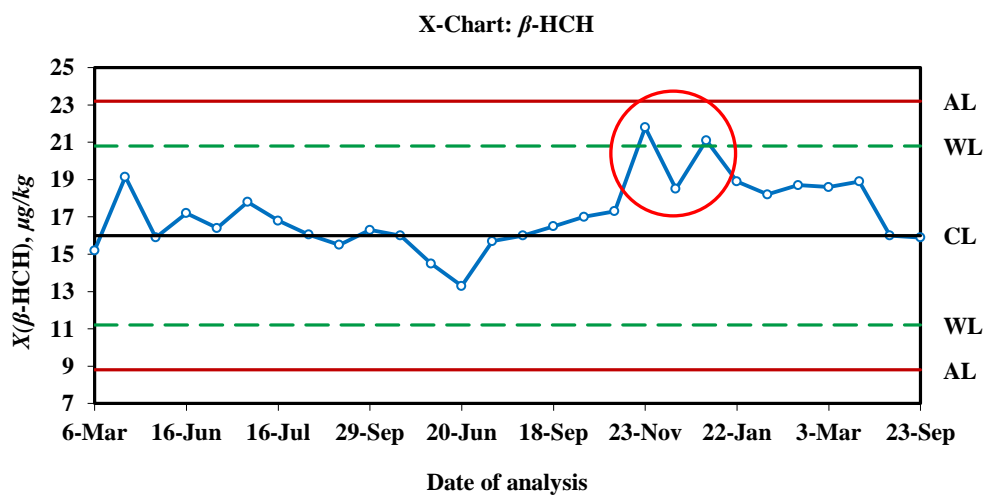


图 C7. 气相色谱法测定生物样品中  $\beta$ -HCH 的 X-图

注：

从结果中发现一个变化趋势：从 9 月 11 日(图中的第 15 个点)起，控制值落在中位线上方，其中连续三个控制值中有两个落在警告限之外，大约 1 月 1 日起分析失控。

## 例 C8. ICP-OES 法测定水中的 Cu

控制样品	控制图	控制限	中位线
室内合成标准溶液	X-图和 R-图	统计控制限	平均值

由购买的标准物质配制的室内标准溶液作为控制样品，其中 Cu 的浓度为  $1.00 \pm 0.02 \text{ mg/L}$ 。每个分析批测定两次控制样品。

初始控制限和中位线由最初的 60 个分析批中的控制值估计得到。

X-图：

用每个分析批中控制样品结果的平均值绘制 X-图；

平均值用作中位线；

标准偏差用于计算控制限。

$$\bar{x} = 1.055 \text{ mg/L}$$

$$s = 0.0667 \text{ mg/L}$$

$$\text{CL: } 1.055 \text{ mg/L}$$

$$\text{WL: } (1.055 \pm 2 \times 0.0667) \text{ mg/L} = (1.055 \pm 0.133) \text{ mg/L} \text{ (} 0.92 \text{ mg/L, } 1.19 \text{ mg/L)}$$

$$\text{AL: } (1.055 \pm 3 \times 0.0667) \text{ mg/L} = (1.055 \pm 0.200) \text{ mg/L} \text{ (} 0.85 \text{ mg/L, } 1.26 \text{ mg/L)}$$

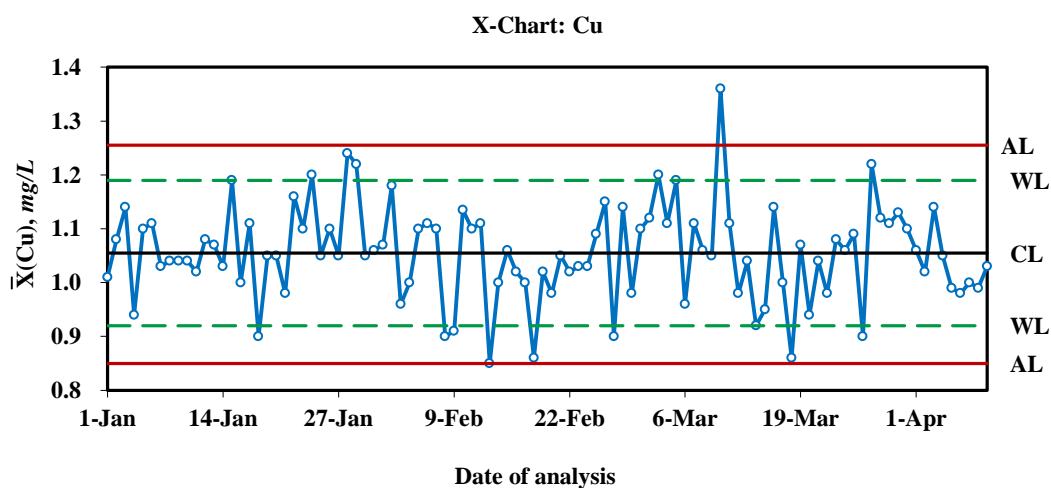


图 C8. ICP-OES 法测定水中 Cu 的 X-图

R-图：

双样重复分析的极差用于绘制 R-图；

与用于绘制 X-图相同的 60 个分析批的极差值的平均值用作中位线；

由极差的平均值计算得到的重复性标准偏差( $s_r$ )乘以因子  $D_{WL}$  和  $D_2$  计算获

得控制限(附录 B 表 B3)。

极差的平均值  $R=0.110 \text{ mg/L}$

CL:  $0.110 \text{ mg/L}$

$s_r = 0.110 \text{ mg/L} / 1.128 = 0.0975 \text{ mg/L}$

WL:  $2.833 \times 0.0975 \text{ mg/L} = 0.28 \text{ mg/L}$

AL:  $3.686 \times 0.0975 \text{ mg/L} = 0.36 \text{ mg/L}$

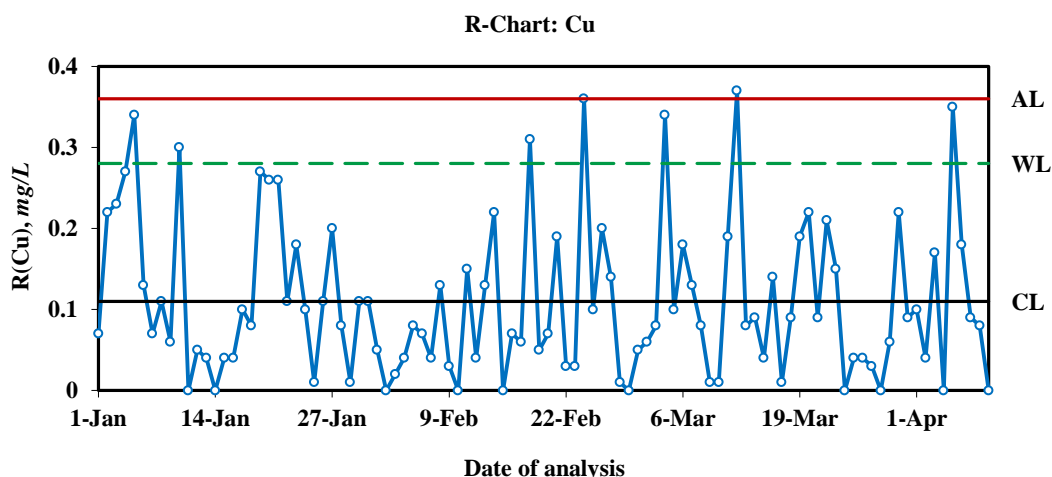


图 C8. ICP-OES 法测定水中 Cu 的 R-图

### 数据评审

如第 9 章所述,我们先看最后的 60 个数据,也就是图中 2004 年 2 月 9 日以后的数据。

计算 2 月 9 日以后落在警告限之外的数据点。在 X-图中,我们发现 3 个数据点落在警告限上限之外,其中一个甚至落在了行动限之外,有 7 个数据点落在警告限下限之外,总计 10 个数据点落在警告限之外。因此,有理由改变初始控制限。在 R-图中,发现 5 个数据点落在警告限之外,尽管这比改变控制限所需要的 6 次以上要少,我们仍然需要对两个控制图的控制限进行评审。

X-图中,3 月 11 日的一个控制值落在了行动限上限之外。这天的常规分析的数据被拒绝,重新分析待测样品。这个控制值可以认为是离群值,因为它与中位线的距离大于 4 倍标准偏差,参见第 9 章关于离群值的讨论。因此,我们在所有的统计分析中剔除这个数据点。

从 X-图中最后 59 个数据计算新的平均值和标准偏差(因为剔除了一个离群

值), 从 R-图中的最后 60 个数据计算极差的平均值。

$$\text{新}\bar{x} = 1.041 \text{ mg/L}$$

$$\text{新}s = 0.0834 \text{ mg/L}$$

$$\text{新极差 } R = 0.108 \text{ mg/L}$$

### X-图

用 F 检验法比较新的标准偏差和初始标准偏差:

$$F = \frac{s_{new}^2}{s_{original}^2} = \frac{0.0834^2}{0.0667^2} = 1.563$$

$s_{new}$ 和 $s_{original}$ 的自由度分别为 58 和 59。在附录 B 表 B2 中, 查不到自由度 58 和 59, 但能查到 60。因为表中自由度 40 至 60 之间的差异很小, 因此没必要采用插值法,  $df_1$ (新 s)和  $df_2$ (初始s)可直接取自由度为 60 时的值, 从表中可以查得 F 的临界值为 1.67。这比我们计算的 F 值(1.563)大, 因此, 新s高于初始s但并不显著。但是这个 F 值非常接近临界值, 正如从落在警告限之外的数据点数可以期望的那样(10 次, 60 个数据点)。因经 F 检验s的变化不显著, 建议根据所有的数据点重新计算控制限。一般来说, 基于尽可能长时间段(最好是一年)的控制结果来确定控制限总是合理的。

现在来研究中位线是否发生了显著的变化。用 t 检验法, 附录 A 给出的方程式为:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_c} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

方程式中的 $s_c$ 是给出初始平均值和新平均值的两组数据的合并标准偏差。附录 A 也给出了 $s_c$ 的计算公式:

$$\begin{aligned} s_c &= \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2 + \cdots + (m_k - 1) \cdot s_k^2}{n_{tot} - k}} \\ &= \sqrt{\frac{(60 - 1) \cdot 0.0667^2 + (59 - 1) \cdot 0.0843^2}{60 + 59 - 2}} \\ &= 0.07545 \text{ mg / L} \end{aligned}$$

由于 $s_c$ 是基于两组数据, 因此其自由度为  $59+58=117$ 。

$$t = \frac{|1.055 - 1.041|}{0.07545} \cdot \sqrt{\frac{60 \cdot 59}{(60 + 59)}} = 1.012$$

在附录 B 表 B1 中, 查 95%置信水平下 t 检验的临界值。自由度为 100 和 120 时临界值时临界值是相同的, 自由度为 117 时的临界值也是相同的, 即 1.98。在我们的检验中, 计算的 t 值小于临界值, 因此两中位线值(初始均值和最后 60 个数据点的均值)之间没有显著差异。

初始 X-图:

$$\bar{x} = 1.055 \text{ mg/L}$$

$$s = 0.0667 \text{ mg/L}$$

$$\text{CL: } 1.055 \text{ mg/L}$$

$$\text{WL: } (1.055 \pm 2 \times 0.0667) \text{ mg/L } (0.92 \text{ mg/L}, 1.19 \text{ mg/L})$$

$$\text{AL: } (1.055 \pm 3 \times 0.0667) \text{ mg/L } (0.85 \text{ mg/L}, 1.26 \text{ mg/L})$$

基于长时间段的新 X-图:

$$\bar{x} = 1.048 \text{ mg/L}$$

$$s = 0.0822 \text{ mg/L}$$

$$\text{CL: } 1.048 \text{ mg/L}$$

$$\text{WL: } (1.048 \pm 2 \times 0.0822) \text{ mg/L } (0.88 \text{ mg/L}, 1.21 \text{ mg/L})$$

$$\text{AL: } (1.048 \pm 3 \times 0.0822) \text{ mg/L } (0.80 \text{ mg/L}, 1.30 \text{ mg/L})$$

## R-图

R-图中, 中位线值与初始数据极差的平均值相等。极差平均值与重复性标准偏差是成比例的(附录 A)。因此可以通过比较极差平均值来比较重复性标准偏差。同样, 用 F 检验:

$$F = s_{\text{original}}^2 / s_{\text{new}}^2 = 0.110^2 / 0.108^2 = 1.037$$

附录 B 表 B2 中 F 的临界值为 1.67, 大于我们计算得到的 F 值, 因此重复性标准偏差(以及极差)没有发生显著变化, 建议用所有的数据重新计算控制限。新的计算给出了相同的极差平均值, 因此 R-图不变。

## 结论

这些结果显示, 本分析的精密度和偏倚没有发生显著的变化。我们充分利用了更多的数据组, 用所有可用的数据计算得到了新的、更为可靠的控制限。

然而, 与此高浓度( $1.00 \pm 0.02 \text{ mg/L}$ )标准溶液控制样品的期望值相比, 分析结果有 5%的偏倚。建议进一步研究这个偏倚, 改变程序以减小这个偏倚。

## 例 C9. ICP-OES 法测定过氧化氢中的 Zn

控制样品	控制图	控制限	中位线
空白样品	X-图	统计控制限	平均值

以超纯水空白样品为控制样品。空白样品用于监测分析过程是否存在污染。  
分析程序为：将 50 mL 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 蒸发至近干，加入 0.5 mL 酸，定容至 5 mL。

X-图：

控制结果的平均值用于中位线(CL)。

标准偏差用于计算控制限。

$$\bar{x} = 0.039 \text{ mg/L}$$

$$s = 0.045 \text{ mg/L}$$

$$\text{CL: } 0.039 \text{ mg/L}$$

$$\text{WL: } (0.039 \pm 2 \times 0.045) \text{ mg/L} = (0.039 \pm 0.090) \text{ mg/L} \text{ (0.129 mg/L, -0.051 mg/L)}$$

$$\text{AL: } (0.039 \pm 3 \times 0.045) \text{ mg/L} = (0.039 \pm 0.135) \text{ mg/L} \text{ (0.174 mg/L, -0.096 mg/L)}$$

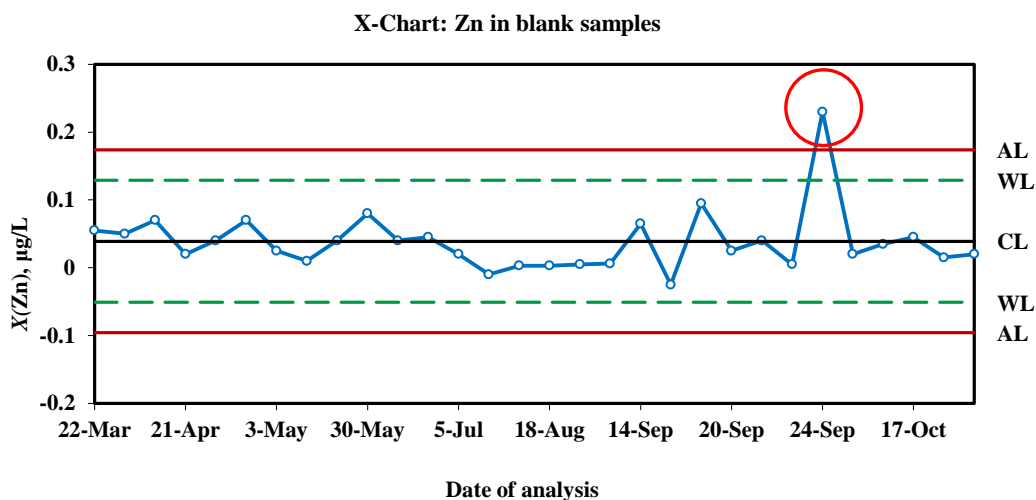


图 C9. ICP-OES 法测定过氧化氢中 Zn 的空白值 X-图

注：

有一个控制值(9月24日)落在行动限之外。