



# 实验室检测结果质量控制的方法

张文华 蔡士达 胡斌 胡琪慧 徐炜新

## 前言

检测实验室的“产品”是检测结果，确保检测结果的公正、准确、可靠是检测实验室的最终质量目标，也是通过国家实验室认可、体系、计量认证评审的必要条件。检测结果的质量控制是对检测过程进行监控，以消除误差、防止变化、维持标准化作业的一个管理过程。ISO/IEC17025-2005《检测和校准实验室能力通用要求》中规定，实验室应有质量控制程序以监督检测的有效性。所得数据的记录方式应便于发现其发展趋势，只要可行，应采用统计技术对结果进行审查。监督应有计划并加以评审，应分析质量控制的数据，在发现质量控制数据超出预定的数据时，应采取有计划的措施来纠正出现的问题，防止报告错误的结果。然而长期以来，许多实验室缺乏对监控方法应用的有效研究，使得实验内部的质量监控成为薄弱环节，一些检测结果的偏离未能及时发现。所以，检测实验室如何在日常检测工作中对检测过程和结果进行有效的监控，成为许多实验室质量管理中一个重要课题。

## 一、检测结果质量控制管理过程

检测实验室有效的质量控制管理过程，应是事先主动识别改进机会的过程，而不是对已发现问题或投诉的反应，这个过程还可能涉及趋势和风险分析结果以及能力验证结果在内的

数据分析。为了做好这一点，整个质量控制应是一个闭环的管理过程，具体可按如下步骤进行：

- (1) 确定拟控制的质量特征值(对象)；
- (2) 规定控制对象的标准(控制限)；
- (3) 制定或选择控制的方法和手段；
- (4) 测量实际数据；
- (5) 比较实际数据与预期值之间的差异，并说明产生这一差异的原因。若发现质量控制数据超出预定的判据时，报警系统发出信号；
- (6) 采取纠错行动(人员、方法、设备、材料、测量、环境六个方面)，解决差异，恢复正常控制。

## 二、检测结果质量控制的方法

### (一) 质量控制图。

质量控制图是利用数理统计方法对检测过程进行全面监控，它主要区分质量的异常波动还是正常波动，对过程异常及时告警。

根据不同专业，可选择性能数据稳定的质控样或标准物质，按标准正常进行的检测结果经统计得到的标准差 $\sigma$ 决定检测结果的控制限。按检测实际情况，一般可推荐检测结果在 $\pm\sigma$ 之内为有效的检测结果，检测结果在 $\pm 2\sigma$ 之内应查找原因，决定是否需要重新检测，检测结果超出，则应重做样品检测。

控制用质量图对检测过程受控的判定依据是GB/T4091-2001《常规控制图》。若检测条件发生变化，应重新建立质量控制图。各专业检测分析作业区对产品的关键性能数据，如有条件，必须建立质量控制图。

### (二) 重复性和再现性试验。

对仲裁样品、测量结果在临界值附近的样品，以及批量检验的样品有必要进行重复性或再现性检测。重复性标准差 $\sigma_r$ 、再现性标准差 $\sigma_R$ 的定义和计算可依据GB/T6379进行。推荐同一人、同一检测方法平行双样测定值误差 $\leq 2\sigma_r$ ，不同人或不同方法双样检测值误差 $\leq 2\sigma_R$ 。同时推荐批量样品检测双样检验率为检测样品量的5~10%。

当实验室对检测和测量的不确定度缺乏正确评定时，可用该测量的标准方法提供的重复性标准差 $\sigma_r$ 和再现性标准差 $\sigma_R$ 建立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 $n$ 次测量的平均值 $\bar{y}$ 与参考值 $\mu_0$ 之差 $|\bar{y} - \mu_0|$ 小于临界值CD，则该实验室的测量结果可以接受。

### (三) 比对试验。

比对能力认证是中国合格评定国家认可委员会对国家实验室认可、认证评审的必要条件之一，因此实验室每年必须参加一项由中国合格评

定国家认可委员会或其它有资质组织所组织的实验室间比对能力认证。

判定单个检测项目能力 (Z 比分数) 的依据是 CNAS-GL02。即  $|Z| \leq 2$  为满意结果;  $2 < |Z| < 3$  为有问题结果;  $|Z| \geq 3$  为不满意或离群的结果。有能力和条件的各实验室也可参与本系统和自己组织的比对试验。

Z 比分数定义为  $Z = \frac{x-X}{s}$ ,  $x$  是参

加者的结果值,  $X$  为指定值,  $s$  是结果值的标准差。利用四分位数稳健统计方法处理结果时,  $Z = \frac{x-X}{0.7413IQR}$ , 这里 IQR 为四分位距。

(四) 检测不确定度试验。

目前第三方用户对各实验室的检测结果往往要有不确定度评定。因此对产品的关键性能数据实验室必须有不确定度的评定。

常规检测和校准的标准不确定度 A 类评定为  $u(\bar{X}) = S(\bar{X}) = T \frac{S(X_i)}{\sqrt{n}}$ , 其

中  $S(X_i)$  为单次测量结果的实验标准差,  $T$  作为测量次数较少时的安全因子, 这里  $T = \frac{t_a}{k}$ ,  $t_a$  是对应置信概率

$a$  的  $t$  分布确定的因子,  $k$  是和  $X_i$  分布有关的包含因子。若资料给出了  $X_i$  的扩展不确定度  $U(X_i)$  和包含因子  $k$ , 则  $X_i$  的标准不确定度 B 类评定为  $u_B = u(X_i) \frac{U(X_i)}{k}$ 。合成不确定度  $u_0(y)$ , 在一定条件下的简化形式为  $u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_i)}$ 。扩展不确定度  $U$  表示为  $U = k u_c(y)$ ,  $k$  是和  $u_c$  分布有关的系数。

检测实验室测量不确定度的具体实施见 CNAL/AG06《测量不确定度政策实施指南》。

(五) 定期使用有证标准物质。

实验室的质量控制还可对有证标准物质或计量标准器的检测设备定期进行检测。

具体做法是将检测结果  $x$  与标

准值  $X$  进行比较, 评定检测结果的不确定度  $U_{LAB}$ , 有证标准物质的不确定度  $U_{REF}$ , 计算  $E_n = \frac{x-X}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}}$ 。

$E_n$  比率的判定见 CNAS-GL02《能力验证结果的统计处理和评价指南》, 即  $|E_n| \leq 1$ , 实验室检测结果有效。有证标准物质或计量标准器的检测可配合设备期间核查进行。

当不确定度  $U_{LAB}$  和  $U_{REF}$  缺乏正确评定时, 但相应专业标准规定了允许差  $\Delta$ , 则按下式计算 Z 值:

$$Z = \frac{x-X}{\Delta}, \text{ 若 } |Z| \leq 1, \text{ 则判定实验室的结果为满意。}$$

(六) 对留存物品再检验。

对无标准物质的检测参数, 可采纳对易保存的样品采取留样再测方法对检测结果的准确性进行质量控制。保留样品应在样品有效期内, 并确认样品的理化特性没有发生变化。对保留样品的再检验, 其检测条件应尽量追溯到前次检测过程的条件。若两次测量结果之差的绝对值小于等于其测量不确定度, 则说明实验室该项目的检测能力持续有效, 反之应采取纠正措施, 必要时追溯前期的检测结果。

(七) 分析一个物品不同特性结果的相关性。

同一产品的不同特征指标可能存在一定的相关性, 通过这些相关性的分析可以对检测结果的准确性做出判断。建议各专业检测分析作业区可对日常常规检测的某些材料的大量参数做一些相关性分析, 作为

检测结果准确性判断的依据。

对某些特定产品可能的相关性参数有: 强度和硬度; 组织和硬度; 热处理和组织; 组成百分量等。

三、质量控制方法的具体应用

(一) 力学性能抗拉强度  $R_m$  单值移动极差控制图 (X-MR)。

表 1 是 30 根质控试样抗拉强度  $R_m$  的实验数据, 表 2 是  $R_m$  的移动极差 |MR| 数据。

对于单值图, 平均值  $\bar{X} = \sum X_i / n = 285.92$ ; MR 平均值  $\overline{MR} = 3.51$ ; 上控制限  $UCL = \bar{X} + E_2 \overline{MR} = 285.92 + 2.66 \times 3.51 = 295.26$ ; 下控制限  $LCL = \bar{X} - E_2 \overline{MR} = 276.58$ 。

对于移动极差图, 上控制限  $UCL = D_4 \overline{R} = 3.267 \times 3.51 = 11.47$ ; 下控制限  $LCL = D_3 \overline{R} = 0 \times 3.51 = 0$ 。以上控制界限的表达式及其系数意义请参见 GB/T4091-2001, 结果见图 1。

由图 1, 根据 GB/T4091-2001《常规控制图》判据, 26, 27, 28 为失控点, 去除第 25 个后的试验点 (一般取大于 20 个连续检测数据作为分析用控制图), 重新计算和绘制控制图 (图 2), 质量控制图可控。在此基础上, 延长上下控制限, 可作为今后该检测特征量的质量控制图。在这里需要特别注意的是, 上下控制限应严于技术标准规范限, 并用过程能力指数  $C_p$  来评定。

(二) 重复性和再现性的评定。

含量不同的四个样品 B, 分发四个实验室 A (四个不同操作员) 检测, 每试样测 5 次, 实验结果见表 3。

重复性方差  $\sigma_r^2$ 、实验室间方差

表 1 30 根控样抗拉强度  $R_m$  数据

抗拉强度 $R_m$									
289.4	285.2	289.7	286.5	289.5	288.5	282.9	288.2	282.8	286.8
291.2	283.4	283.6	282.9	285.5	280.4	286.0	289.1	288.1	286.3
283.1	286.5	283.1	285.2	286.1	283.9	286.7	288.0	281.0	287.9

表 2 30 根控样抗拉强度  $R_m$  的移动极差 |MR| 数据

移动极差  MR  = $ X_i - X_{i-1} $									
/	4.2	4.5	3.2	3	1	5.6	5.3	5.4	4
4.4	7.8	0.2	0.7	2.6	5.1	5.6	3.1	1	1.8
3.2	3.4	3.4	2.1	0.9	2.2	2.8	1.3	7	6.9

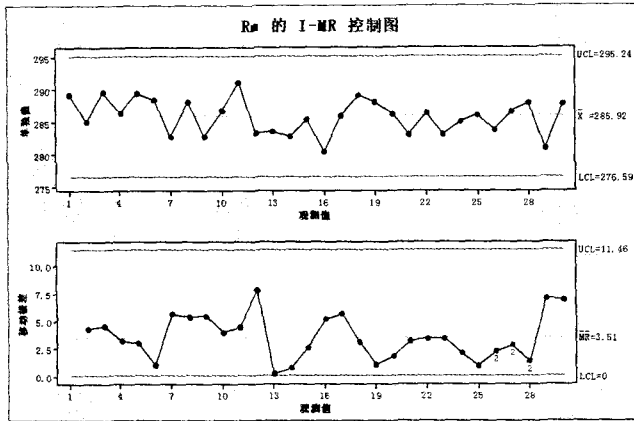


图1  $R_m$  的 MR 控制图检验结果

检验 2——连续 9 点在中心线同一侧, 检验出下列点不合格: 26, 27, 28

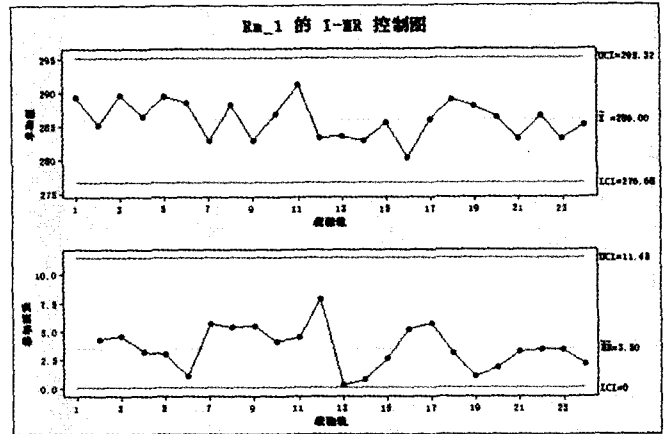


图2 修正后的  $R_m$  的 MR 控制图检验结果

$\sigma_L^2$  和再现性方差  $\sigma_R^2$  的具体表达式见 GB/T6379。这里, 重复性估计值:  $r = 1.96\sqrt{2}\sigma_r$ , 再现性估计值:  $R = 1.96\sqrt{2}\sigma_R$ , 其中  $\sigma_R = \sqrt{(\sigma_L^2 + \sigma_r^2)}$ 。

当  $\sigma$  未知时, 可通过计算标准差  $S$  来替代  $\sigma$ 。现根据表 3 计算如下 (用 Minitab 运算):

重复性估计值:  $r = t_{\alpha} \sqrt{2S_r^2} = 2.0 \times \sqrt{2} \times 0.153 = 0.433$  (显著性水平  $\alpha = 0.05$ )

再现性估计值:  $R = t_{\alpha} \sqrt{2S_r^2} = 2.052 \times \sqrt{2} \times 0.225 = 0.652$  (含交互作用)

根据计算结果, 同一操作员 (实验室内) 分析同一样品分析数据之间的差不超过 0.433; 不同操作员

(实验室间) 分析同一样品分析数据之间的差不超过 0.652。

一般对测量方法与结果的重复性限为:  $r = 1.96\sqrt{2}\sigma_r$ ; 再现性限为:  $R = 1.96\sqrt{2}\sigma_R$  (显著性水平  $\alpha = 0.05$ )。对批量试样的日常管理控制推荐: 每 10~20 个样品, 任取其一做一次平行试验 (重复性试验), 其实验结果差应  $\leq 1.96\sqrt{2}\sigma_r (S_r)$ , 这里的值为 0.42, 即认为过程受控。若实验由不同人完成 (再现性试验), 其实验结果差应  $\leq 1.96\sqrt{2}\sigma_R (S_R)$ , 这里的值为 0.46 (未含交互作用)。

(三) 拉伸比对试验实验室能力评定。

数据来自宝钢系统一季度拉伸比对试验, 具体数值见表 4。

按照中国合格评定国家认可委员会 CNAS-GL02 文件内容对拉伸比对试验结果进行了统计处理。Z 比分数 =  $(x - X)/s$ ,  $x$  为参加者的结果值,  $X$  为指定值, 这里为结

果值的总平均值,  $s$  为结果值的标准偏差。文件规定的统计判定是:  $|Z| \leq 2$  为满意结果;  $2 < |Z| < 3$  为有问题结果;  $|Z| \geq 3$  为不满意或离群结果。另外我们计算了 4 个实验室 8 个检验项目各自 Z 比分的平均值, 用于各参加试验实验室在拉伸比对试验中的 8 个试验项目整体能力评估的参考。由于参加实验室数较少 (通常要求 8~15), 以下讨论仅供参考。统计处理结果见表 5。

对实验室 A4 能力进行考察, 从表 5 可知:

- (1) 所有参加者都为满意结果;
- (2) 在 4 个参加实验室中, 实验室 A4 结果为中上水平;
- (3) 在所有 8 个项目参加的 3 个实验室中, A4 结果最好 (A2 仅参加 5 个项目的检测);
- (4) 在分项目延伸率 A (%) 中, A4 的 Z 比分数最大, 应引起该项目检测的注意。

在检测数据重复量较少及存在离群值时, 可采用稳健 Z 分数来处理实验结果。

(四) Ni 含量容量法测定不确定度。

容量法测定某钢中的 Ni, 平行测定 5 次, 结果如下:

13.54; 13.45; 13.36; 13.44; 13.48(%)。

确定可信水平为 95% 时, 总体平均值的可信范围 (不确定度)。

用 Minitab 计算如下:

平均值  $\bar{X} = 13.454$ ; 标准差  $S =$

来源	标准差 (SD)	研究变异 (6*SD)	%研究变异 (%SV)
合计量具 R&R ( $S_T$ )	0.22454	1.3472	3.46
重复性 ( $S_r$ )	0.15309	0.9186	2.36
再现性 ( $S_R$ )	0.16425	0.9855	2.53
Operator	0.06667	0.4000	1.03
Operator*Sample	0.15012	0.9007	2.31
部件间	6.49326	38.9595	99.94
合计变异	6.49714	38.9828	100.00

表 3 含量不同的四个样品 B 在四个实验室 A 检测的数据 (每试样平行测定五次)

试样含量	实验室 A			
	A1	A2	A3	A4
B1	10.0;10.0;10.1;	9.9;10.0;10.0;	10.1;10.3;10.0;	9.9;10.0;9.8;
	9.9;10.0	10.1;10.0	10.0;10.1	9.9;9.9
B2	15.2;14.9;14.8;	15.0;15.3;15.3;	14.9;15.1;15.1;	14.8;15.0;14.7;
	15.1;15.0	14.9;15.0	15.2;15.2	14.8;14.7
B3	19.7;20.1;19.7;	20.1;20.3;20.2;	20.3;20.0;19.9;	19.9;19.8;19.9;
	19.7;19.8	20.0;20.3	20.3;20.0	19.9;20.0
B4	24.8;25.1;25.2;	24.7;25.1;24.5;	25.6;25.3;25.1;	25.4;25.0;25.4;
	24.8;25.1	24.9;24.8	25.6;25.4	25.2;25.0

表 4 机械性能拉伸比对试验实验结果

试验项目	实验室 A1		实验室 A2		实验室 A3		实验室 A4		平均
	37B-55	37B-56	36D12	36D13	36D10	36D11	36D08	36D09	
抗拉强度 Rm (MPa)	357.8	357.8	361	362	366.6	366.1	361.4	360.6	362
屈服强度 Rp0.2 (MPa)	228.7	228.5	232	231	240.8	234.3	236.2	235.9	233
上屈服 ReH (MPa)	238.7	239.2	242	239	250.1	248.6	243.7	238.2	242
下屈服 ReL (MPa)	228.6	228.5	230	231	240.7	234.3	236.2	235.9	233
均匀延伸率 Agt (%)	18.8	18.9	不具备条件		18.4	18.4	18.07	18.74	18.5
延伸率 A (%)	33.5	33.7	34.7	33.8	34.0	35.5	31.5	31.75	33.6
应变硬化指数 n	0.177	0.178	不具备条件		0.174	0.179	0.175	0.1788	0.177
塑性应变比 r	1.74	1.84	不具备条件		1.79	1.94	1.882	1.9	1.85

表 5 机械性能拉伸比对试验统计处理结果

实验室	Rm		Rp0.2		ReH		ReL		Agt		A		n		r		
	Z	$\bar{R}_m$	Z	$\bar{R}_{p0.2}$	Z	$\bar{R}_{eH}$	Z	$\bar{R}_{eL}$	Z	$\bar{A}_{gt}$	Z	$\bar{A}$	Z	$\bar{n}$	Z	$\bar{r}$	Z
A1	0.931	357.8	-1.095	228.6	-1.171	238.95	-0.744	228.55	-1.069	18.85	1.155	33.6	0.032	0.178	1.060	1.79	-1.119
A2	0.410	361.5	-0.046	231.55	-0.467	240.5	-0.413	230.5	-0.616	*	*	34.25	0.506	*	*	*	*
A3	0.939	366.35	1.328	237.6	1.002	249.35	1.475	237.5	1.011	18.4	-0.587	34.75	0.871	0.177	-0.927	1.87	0.311
A4	0.592	361	-0.188	236.1	0.637	240.95	-0.317	236.05	0.674	18.41	-0.568	31.6	-1.409	0.177	-0.132	1.89	0.807
总平均值		361.66		233.43		242.44		233.15		18.55		33.56		0.177		1.85	

0.0654; 不确定度:

$$U = t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}} = 2.776 \times \frac{0.0654}{\sqrt{5}} = 0.081$$

(置信概率, 样本数)。

根据以上计算结果, 容量法测定某钢中 Ni 的不确定度为 0.081 (可信水平为 95%时); 总体平均值的范围为: 13.373~13.535 (%)。

(五) 有证 Ni 标准物质质量控制实例。

标准 Ni 参考值  $X_{REF}=13.50$ ; 标准 Ni 参考值的扩展不确定度  $U_{REF}=0.05$ 。实验室测定值  $X_{LAB}=13.45$ , 根据上例, 扩展不确定度  $U_{LAB}=0.081$ 。

$$E_n \text{ 比率为: } E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}} = \frac{13.45 - 13.5}{\sqrt{0.081^2 + 0.05^2}} = -0.525;$$

$$|E_n| = |-0.525| \leq 1.$$

为此, 判定实验室的结果为满意。

(六) 材料强度和冲击功相关性判定。

某材料冲击功  $A_{kv}$  和  $R_m$  拉伸强度共测得 99 组数据, 用 Origin7.5 统计绘图软件对它们进行了线性拟合 (用 Minitab 相关性分析相关系数

R 结果相同), 结果如下:

$A_{kv} = 539.239 - 0.354R_m$ ; 相关系数  $R = -0.94827$ ; 标准差  $SD = 2.66746$ 。图 3 是它们的拟合图。

由于相关系数  $|R| = |-0.948| = 0.948 \approx 1$ 。因此, 该材料冲击功  $A_{kv}$  和拉伸强度  $R_m$  具有很好的 (负) 相关性。在检验过程质量控制中, 若发现该材料的强度检验值很低, 而冲击功也很低, 则要引起关注。

### 结束语

本文所论述的实验室质量控制的方法, 各实验室可根据各自实际情况采用可行的方法进行质量过程

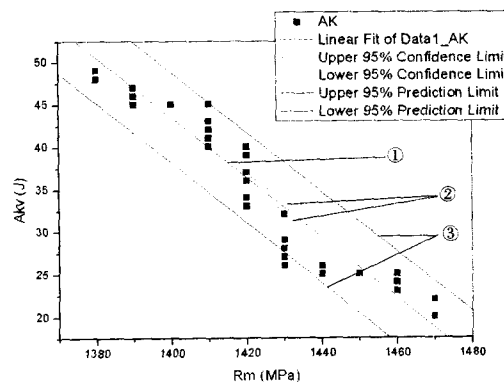


图 3 冲击功  $A_{kv}$  和  $R_m$  拉伸强度的线性拟合图

①根据 99 对数据的拟合; ②为设定的 95% 置信限; ③为 95% 预报限。

控制, 也可交叉使用、相互印证。由于篇幅关系, 本文没有讨论数据量和采样的要求, 数据的分布形式 (有些统计分析需要正态检验), 一致性和离群值的处理以及方差和均值的关系; 另外, 所有的质量控制限都应严于技术标准的规范限, 希望大家在应用时与以注意。

提高和加强检测实验室对检测结果的有效监控, 确保实验数据的公正、准确和可靠既是一个技术问题, 也是一个管理问题。一方面要提高检验员的技术水平, 另一方面是管理层的积极参与和支持。要避免人为因素的干扰, 确保实验数据的客观与公正, 才能真正做到实验室有效的质量控制和管理。

致谢: 本文引用了宝钢检验中心李和平及特殊钢分公司质保部于平波的部分实验数据。

参考文献: (略)

(作者单位: 宝山钢铁股份有限公司特殊钢分公司)