

质量控制方法在重金属分析的应用

黄智安^{1,2}, 罗欣¹, 沈蕊¹, 朱艳², 胡杨², 毛琼丽¹, 李先芝^{1,2}, 李强^{1,2}

(1.劲牌有限公司, 湖北黄石 435100;

2.中药保健食品质量与安全湖北省重点实验室, 湖北黄石 435100)

摘要: 为了保证实验室的检测结果的准确、可靠, 质量控制手段必不可少。文章对质量控制方法进行介绍, 并以具体案例, 浅谈了质量控制方法在化学分析实验室的应用, 并对具体应用过程进行分析与研究, 旨在为相关人员提供一定的参考。

关键词: 重金属分析; 质量控制; 质量管理; 控制图

Application of Quality Control Methods in Heavy Metal Analysis

HUANG Zhian^{1,2}, LUO Xin¹, SHEN Rui¹, ZHU Yan², HU Yang², MAO Qiongli¹, LI

Xianzhi^{1,2}, LI Qiang^{1,2}

(1.Jing Brand Co. Ltd., Huangshi 435100, China ;

2. Hubei Key Lab of Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine & Health Food, Huangshi

435100,China)

Abstract: In order to ensure the accuracy and reliability of laboratory testing results, quality control measures are essential. The article introduces quality control methods and uses specific cases to discuss the application of quality control methods in chemical analysis laboratories. It also analyzes and studies the specific application process, aiming to provide certain reference for relevant personnel.

Keywords: heavy metal analysis; Quality control; Quality management; Control diagram

质量控制作为质量管理的一部分, 目的是满足质量要求。作为化学分析实验室, 保证检测结果、检测报告的准确与可靠, 就是最重要的质量要求。而影响检测质量的因素, 主要有“人、机、料、法、环”几个方面, 具体说是检测人员、检测仪器设备、检测对象样品材料、检测方法、检测环境条件等。因此, 我们平时检测工作就要围绕这些因素开展相应的控制措施, 充分利用各种质量控制技术手段, 包括实验室内质量控制和实验室间质量控制, 以确保我们实验室的检测数据稳定、准确、可靠, 并符合预期目标。

实验室间质量控制也称实验室外部质量控制, 有参加能力验证、测量审核以及与其他外部实验室间的比对等, 实验室内质量控制, 主要有留样再测、人员比对、仪器设备对比、方法比对、空白实验、加标回收、平行样测定、利用标准物质核查、控制图等。质量控制方法众多, 实验室可以根据自身检测的实际情况来选择性使用。

下面主要以我近些年内负责开展的质量控制方法进行简要的总结，也是对实验室质量控制的回顾与复盘，找出问题并不断改进，以此来提升实验室的检测质量水平。

1 实验室间质量控制

实验室间质量控制，我们主要参加的是能力验证，大部分能力验证是中国检验检疫科学研究院测试评价中心组织的，还有一些是华测、大连中食国实、辽宁和山西出入境组织的，还有国际能力验证计划（FAPAS、LGC）。领域覆盖了我们日常检测样品基质，包括白酒、葡萄酒、生活饮用水、中药材、粮食谷物、饮料等，测试项目涵盖了铅、镉、铜、总砷、总汞、铬、铁、锰、锌、钠、钙、镁等指标，下面表格 1 是梳理了 2012 年-2023 年参加的能力验证情况，共计 31 项能力验证计划，76 项检测项目。

表 1 2013 年-2023 年参加能力验证情况的统计表

年份	能力验证组织方	计划编号	计划名称	领域样品	检测项目	结果
2023	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1825	中药材中铅、镉、汞和砷的测定	中药材	铅、镉、汞、砷	未出
2023	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1790	白酒中铅、锰的测定	白酒	铅、锰	未出
2023	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1798	饮用水中钙、镁的测定	生活饮用水	钙、镁	满意
2023	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1797	饮用水中铅、镉、砷、汞的测定	生活饮用水	铅、镉、砷、汞	满意
2023	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1733	大米中铅、镉、铬的测定	粮谷	铅、镉、铬	满意
2022	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1466	大米中总砷、总汞的测定	粮谷	总砷、总汞	满意
2022	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1533	中药材中铅、镉、汞和砷的测定	中药材	铅、镉、汞、砷	满意
2021	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1207	大米中铅、镉的测定	粮谷	铅、镉	满意
2021	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1189	婴幼儿辅食（米粉）中多种微量元素的测定	婴幼儿辅食	钠、钙	满意
2020	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT1028	白酒中铅、锰的测定	白酒	铅、锰	满意
2020	LGC	PT-FC-780	绿茶中重金属的测定	绿茶	铅、镉、汞、总砷	满意
2020	华测检测认证集团	CTI-CF20138113	中药材中重金属的测定	中药材	铅、镉、铜、砷	满意
2019	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT843	大米中镉的测定	粮谷	镉	满意
2019	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT817	葡萄酒铁、铅的测定	葡萄酒	铁、铅	满意
2019	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT825	白酒中锰的测定	白酒	锰	满意
2019	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT797	生活饮用水中铅、镉的测定	生活饮用水	铅、镉	满意
2019	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT798	生活饮用水中砷、汞的测定	生活饮用水	砷、汞	满意
2019	华测检测认证集团	CTI-CF19129125	大米粉中铬、汞的测定	粮谷	铬、汞	满意
2019	华测检测认证集团	CTI-CF19142123	中药材中重金属的测定	中药材	铅、镉、砷、铜	满意
2018	华测检测认证集团	CTI-CF18113121	中药材中重金属的测定	中药材	铅、镉、砷	满意
2017	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT475	大米中镉的测定	粮谷	镉	满意
2016	FAPAS	FAPAS-07270	果汁饮料中铅、镉、铁、锡的测定	饮料	铅、镉、铁、锡	铁、锡不满意
2016	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT300	大米中汞和总砷的测定	粮谷	汞、总砷	满意
2015	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT167	大米中汞和总砷的测定	粮谷	汞、总砷	满意
2014	大连中食国实	CFAPA-081	生活饮用水中金属元素的测定	生活饮用水	铁、锰、锌	满意
2014	大连中食国实	CFAPA-054	小麦粉中铜、汞和总砷的测定	粮谷	铜、汞和总砷	满意
2014	辽宁出入境检验检疫局技术中心	PTC-T085	葡萄酒成分检测	葡萄酒	铁、铜	满意
2013	辽宁出入境检验检疫局技术中心	PTC-T059	葡萄酒成分检测	葡萄酒	铁、铜	满意
2013	中国检科院测试评价中心	ACAS-PT006	大米中镉的测定	粮谷	镉	满意
2013	山西出入境检验检疫局技术中心	PT01-008	白酒中铅、锰的测定	白酒	铅、锰	满意
2012	山西出入境检验检疫局技术中心	PT01-004	白酒中铅、锰的测定	白酒	铅、锰	锰不满意

Sample: B1 - Scotch whisky
Analyte: Potassium

Lab ID	Method	Result (mg/L)	z score
DP0008	ICP-OES	2.99	0.56
DP0021	ICP-MS	2.69	-0.17
DP0027	ICP-OES	2.73	-0.07
DP0048	ICP-MS	2.63	-0.31
DP1009	Other	3.67	2.20
DP1015	ICP-MS	2.86	0.24
DP1022	AAS	2.60	-0.39
DP1084	ICP-MS	2.79	0.07

实验室代码: ACAS-PT1/33-030

检测结果及评价

检测项目	样品		贵实验室结果 (mg/kg)	贵实验室检测方法	指定值 (mg/kg)	z 值
	编号	组别				
铅	23-L160	I	2.23	GB 5009.268-2016 第一法	2.23	0.0
	23-N258	II	1.71		1.71	0.0
镉	23-L160	I	0.582	GB 5009.268-2016 第一法	0.584	-0.1
	23-N258	II	2.07		2.04	0.4
铬	23-L160	I	2.46	GB 5009.268-2016 第一法	2.46	0.0
	23-N258	II	2.37		2.38	-0.1

注: |z|≤2.0 为满意结果; 2.0<|z|≤3.0 为可疑结果; |z|≥3.0 为不满意(离群)结果。

实验室代码: ACAS-PT1/33-030

测试项目	铅	镉	砷	铜
指定值/(mg/kg)	4.80	8.88	3.97	14.1
能力评定标准差/(mg/kg)	0.50	0.49	0.38	1.2
实验室结果/(mg/kg)	4.98	9.04	4.09	15.1
z 值	0.4	0.3	0.3	0.8
结果评价	满意	满意	满意	满意

ACAS-PT1533-018	22-G904	I	22-T297	II	1.46	0.0	3.40	-0.2	中国药典 2020 版 第四部 2321 电感耦合等离子体质谱法
-----------------	---------	---	---------	----	------	-----	------	------	-------------------------------------

ACAS-PT1466-023	22-Q309	I	22-R835	II	0.314	0.5	0.430	0.6	第一册 第一法 GB 5009.268-2016 第一法
ACAS-PT1466-023	22-Q309	I	22-R835	II	0.0552	-0.6	0.0330	-0.7	第二册 第二法 GB 5009.268-2016 第二法

从表中能力验证结果上看，除了 2 项计划未出结果，2 项计划中部分指标结果“不满意”外，其余能力验证计划均是“满意”结果。

针对“不满意”结果，首先要进行原因分析，分别从“人、机、料、法、环”几个方面逐个查找，其次就是要整改，比较好的选择是参加测量审核或者能力验证。以下是针对两次“不满意”结果进行的原因分析及整改过程。

1.1 针对白酒中锰“不满意”结果的原因分析

针对 2012 年参加白酒中铅、锰的测定能力验证活动中出现的锰“不满意”结果，从根本上分析查找原因并整改。以下是我们采取一系列的控制实验，分别从检测方法、检测人员、仪器、样品、环境等因素进行原因查找与分析。

1)检测方法 白酒中锰含量的检测方法，当时是参照 GB/T 5009.90-2003，挥发酒精后用稀酸定容，检测方法较简单，并且对白酒中锰的检测方法进行确认，因此检测方法没有问题。

2)检测人员 锰的检测是由 2 名固定人员进行，且人员均进行了培训、考核与授权，人员能力有保障。在检测铅、锰时，2 名检测人员之间的检测结果也无显著差异，因此检测人员也没有问题。

3)检测样品 首先，能力验证样品经过了均匀性检验，样品的运输与保存均在能力验证指导书说明的条件下。其次，考虑可能是不是样品在前处理过程中被污染，或者操作带入污染的可能，由此进行了空白实验，加标回收实验，以及标准物质质控样的测定实验等，结果如下。

试样标识	信号	Rsd	浓度	校正后浓度
分析 16			10:30:35	2012-12-21
■n	Abs	%	mg/L	mg/L
空白	.0002	5.1	.0000	
标准1	.0399	.8	.2000	
标准2	.0961	.5	.5000	
标准3	.1910	.1	1.0000	
标准4	.3638	.2	2.0000	
试样空白	.0009	23.3	-.0163	.0000
原样	.0017	2.5	-.0118	.0045
原样+0.8ppm标准物质	.1409	.8	.7548	.7711
原样 X2	.2487	.1	1.3484	1.3647
原样+1.0ppm X2	.3307	1.5	1.8006	1.8169
2.0ppm标准物质 X2	.1804	.2	.9725	.9888

样品	原样 1	加标样 1	原样 2	加标样 2	空白信号值	2.0 标准值
锰含量, mg/L	低于检出限	0.7711	2.7294	3.6338	0.0009	1.98
回收率	96.4%		90.4%			

从上面看出，空白信号值正常，加标回收实验中回收率为 90.4%、96.4%，2.0ppm 的标准物质溶液经过与样品一样的前处理过程，检测结果为 1.98mg/L。因此，可以排除样品被污染与操作方面的原因。

4)检测设备 考虑仪器的问题，通过咨询仪器工程师，白酒基体是否会有对锰有干扰的因素，建议我们采用氘灯扣背景的方式进行样品测定，结果如下。

试样标识	信号	Rsd	浓度	校正后浓度
分析 18			10:59:40	2012-12-28
■n	Abs	%	mg/L	mg/L
空白	.0000	>99	.0000	
标准1	.0474	.1	.2000	
标准2	.1138	.8	.5000	
标准3	.2228	.5	1.0000	
标准4	.4321	.8	2.0000	
试样空白	.0023	25.8	-.0074	.0000
原样 X2	.0050	.9	.0049	.0123
加1.0ppm X2	.1173	.7	.5266	.5340
加1.8ppm X2	.2073	.7	.9445	.9519
试样空白2	.0018	5.6	-.0099	-.0025
原样	.2920	.5	1.3381	1.3455
原样+1.0ppm X2	.4011	.7	1.8449	1.8523
2.0ppm标准物质 X2	.2207	.3	1.0071	1.0145

样品	原样	加标样 1	加标样 2	原样	加标样
锰含量, mg/L	0.0246	1.0680	1.9038	2.6910	3.7046
回收率	—	104.3%	104.4%	—	101.4%

从上面看出，通过氘灯扣背景方式进行样品的测定，结果加标回收实验中回收率分别为 104.3%、104.4%、101.4%。因此，可以排除是由于没有使用氘灯扣背景造成的原因。

5)检测环境条件 环境温度对仪器的检测影响较大，但由于实验室的空调未能投入使用，而正值南方的冬季，实验室室温在 3-4℃，远低于仪器的正常使用温度。因此，寻找外部一家实验室，就白酒中锰含量进行比对活动。仪器型号一样，样品为自配样品，其中的锰含量是人为添加，比对的结果如下：

样品编号, mg/L	1	2	3	4	5	6
添加量	10.0	30.0	30.0	60.0	20.0	15.0
自己实验室	10.2	33.2	33.3	64.9	22.4	15.7
外部实验室	9.8	29.4	29.7	57.1	19.6	14.6

从上表中结果显示，我们实验室测定的结果均偏高，误差大概在 10%左右，可能是实验室温度的影响而导致。因此，通过控制实验室温度，以及吸喷加热的纯水后再吸喷样品溶液等措施，再进行样品的测定，结果如下：

样品编号, mg/L	1	2	3	4	5	6
未控制温度	10.2	33.2	33.3	64.9	22.4	15.7
控制温度	9.8	30.8	31.6	61.8	21.2	15.2

从上表结果上看，通过控制实验室温度，以及吸喷加热的纯水后再吸喷样品溶液等措施，进行样品的第二次测定，结果比第一次测定时没有采取控制措施时的结果都要低。

经过这次原因分析，我们查找的原因以及准备进行控制的措施总结：①温度：由于实验室的空调未能启用，导致实验室温度在 5℃以下，样品溶液的温度可能更低，导致吸喷样品溶液进雾化器时，极易产生小冰晶而造成堵塞的情况，使得测定的样品浓度不稳定。而且温度会影响元素灯的稳定性的，由此影响到样品吸光度的稳定性。因此在空调未能启用前，采取控制措施，通过先让仪器吸喷加热的纯水，然后再吸喷样品溶液，减少冰晶的产生而造成堵塞的可能性。但这只是暂时性控制措施，真正解决必须要通过使用空调以保证实验室的温度稳定。②操作：进行元素分析时，环境对整个实验有着很大的影响，如器皿、试剂带入的污染，空气灰尘污染，因此，要严格规范地进行操作，并且要做试样空白，质量控制样（如标准物质、加标回收、平行样等）进行实时控制整个检测过程。③在遇到仪器或者检测过程中出现的问题时，多与外企业单位或检测机构进行交流，以扩充知识面与提高分析解决问题的能力。

6)整改 参加了 2013 年的能力验证 PT01-008，白酒中铅、锰的测定，获得“满意”结果。

1.2 针对果汁饮料中铁、锡“不满意”结果的原因分析

针对 2016 年参加果汁饮料中铅、镉、铁、锡的测定能力验证活动中出现的铁、锡“不满意”结果，分析检测过程的原因，并对其进行整改。分别从实验人员、仪器状态及校准、样品、方法和程序、环境条件等方面分析引起偏差的原因，并采取相应的纠正措施。

1)实验人员 实验室操作相关仪器的人员均通过了人员持续能力评价，具备重金属检测分析资质，且有多年的检测工作经验，对检测标准和仪器性能均较了解，查阅原始检测数据及相关检测记录可知，各数据并无明显偏差，由此可判断不是人员问题，误差由其他因素造成。

2)仪器状态及校准 铁的检测使用的是原子吸收光谱仪，锡的检测使用的是原子荧光光谱仪，而且这两台仪器均在校准有效期内。但是在实验过程中发现，铁空心阴极灯的稳定性的较差，导致漂移较大。经查阅后得知，原来一直使用的是北京曙光明生产的两脚空心阴极灯，而最近购买的却是四脚的空心阴极灯。通过咨询灯的生产厂家知道，两脚的空心阴极灯是供进口原子吸收光谱仪用，而四脚的则是配国产的原子吸收光谱仪。

3)检测样品 能力验证样品统一由组织单位提供，而且收到样品时样品包装完好，样品均一性经过验证。样品开封后一直在冰箱冷藏保存，并且实验员在能力验证计划规定的时间范围内完成实验，同时其他实验室检测数据在满意范围内，由此可判断样品可信，误差由其他因素造成。

4)检测方法和程序 实验人员严格按照国家标准方法进行实验，对前处理过程中等容易对结果造成影响的环节均严格按照标准进行了控制。但是在锡的测定过程中，国家标准只有湿法消解这一种前处理方法，一般我们都是采用的微波消解方法，简单快速。湿法消解偶尔使用，并且在使用湿法消解时，我们用的赶酸温度在 170℃，而这个赶酸温度在国家标准中并没有明确规定具体的温度。

5)环境条件 原子吸收光谱仪使用条件是 10℃-35℃，湿度 20%-80%；原子荧光光谱仪使用条件是 15℃-35℃，湿度≤85%。通过查阅，当时检测时的实验室环境监控记录，当时原子荧光光谱室实验室环境条件是温度 13℃-20℃，湿度 48%-66%，原子吸收光谱室实验室环境条件是温度 16℃-23℃，湿度 47%-63%，均符合仪器的使用要求。由此可判断环境条件符合检测要求，误差由其他因素造成。

6)纠正措施 通过以上原因分析，更换铁的空心阴极灯，经过有证标准物质人参（GBW10027）的验证；对于锡的检测，采用湿法消解，赶酸时适当赶酸温度至 160℃，通过对有证标准物质柑橘叶（GBW10020）验证，测试结果如下表：

样品	称样质量, g	定容体积, mL	计算值, mg/kg	标示值, mg/kg
人参 1#	0.3488	10	54.50	55±4
人参 2#	0.3500	10	55.34	
人参 3#	0.3492	10	55.11	
柑橘叶 1#	1.0204	50	3.88	3.8±0.5
柑橘叶 2#	1.0155	50	4.00	
柑橘叶 3#	1.0180	50	4.01	

通过实验表明，有证标准物质人参中铁，以及柑橘叶中锡的测试结果在标准值的正常范围之内。因此，通过更换铁空心阴极灯，以及在锡的前处理过程适当降低赶酸温度，证明实验室采取的纠正措施是有效的。

通过此次能力验证，总结如下：①在检测方法方面，对于锡的检测，检测结果比指定值偏低，是由于赶酸过程温度偏高致使锡元素的损失，因此，今后在做锡时赶酸温度不能超过 160℃（加硫酸以稳定锡）；②铁的检测，以前一直使用的是两脚空心阴极灯，最近采购时均是四脚的空心阴极灯，有些阴极灯可以用，但是铁的阴极灯存在不稳定的现象，因此，以后采购均要求必须是两脚的空心阴极灯。

7)整改 由于锡的测量审核或能力验证较少，铁在后面参加了能力验证计划 ACAS-PT817，葡萄酒中铅、铁的测定，均获得“满意”结果。

总之，每年通过参加能力验证活动，可以精准把控检测过程的质量，对于出现的异常及时进行纠偏，确定与监控实验室的持续能力，不断提升客户对实验室的信任度。当然除了每年的能力验证活动外，还有实验室内质量控制方法，这个可以随时开展，对整个实验过程进行监控，以保证检测质量。

2 实验室内质量控制

实验室内质量控制，主要有留样再测、人员比对、仪器设备对比、方法比对、空白实验、加标回收、平行样测定、利用标准物质核查、控制图等。空白实验与平行样的测定基本每次实验均要包含在内，以便于评价实验过程的质量，保证检测数据的准确性。

2.1 仪器设备对比

药材中铅、镉、铜、砷的设备比对工作，采用电感耦合等离子体质谱仪与原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪进行检测数据比对。

样品：黄芪中药材；测试指标：铅、镉、铜、砷；检测方法：《中国药典》2020 年版四部通则 2321 第一法和第二法以及 GB 5009.11；数据分析：本次数据分析将对样品中铅、镉、铜、砷检测结果的相对偏差进行分析。

本次数据比对结果统计与分析如下：

设备名称	铅 mg/kg	镉 mg/kg	铜 mg/kg	砷 mg/kg
电感耦合等离子体质谱仪	0.34	0.026	4.7	0.26
原子吸收光谱仪	0.37	0.025	4.9	-
原子荧光光谱仪	-	-	-	0.24
相对偏差，%	8.4	3.9	4.2	8.0

从上表看出，药材中铅、镉、铜、砷检测结果的相对偏差均在 10%以内，符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》中的检测方法确认技术要求（标准规定百万分之一级别的检出量的实验室相对偏差要求控制在 20%以内）。表明不同仪器设备测定药材中铅、镉、铜、砷的检测结果无差异。

2.2 标准物质核查

采用国家有证标准物质黄芪 GBW(E)10028，核查其中铅、镉含量是否在标准物质定值范围内。

有证标准物质：黄芪标准物质；测试指标：铅、镉；检测方法：《中国药典》2020 年版四部通则 2321 第一法石墨炉原子吸收光谱法；数据分析：样品中铅、镉检测结果在定值范围内。本次检测数据如下：

测定指标	测定值 1	测定值 2	平均值	定值
铅，mg/kg	1.344	1.354	1.35	1.44±0.10
镉，mg/kg	0.0368	0.0372	0.037	0.042±0.010

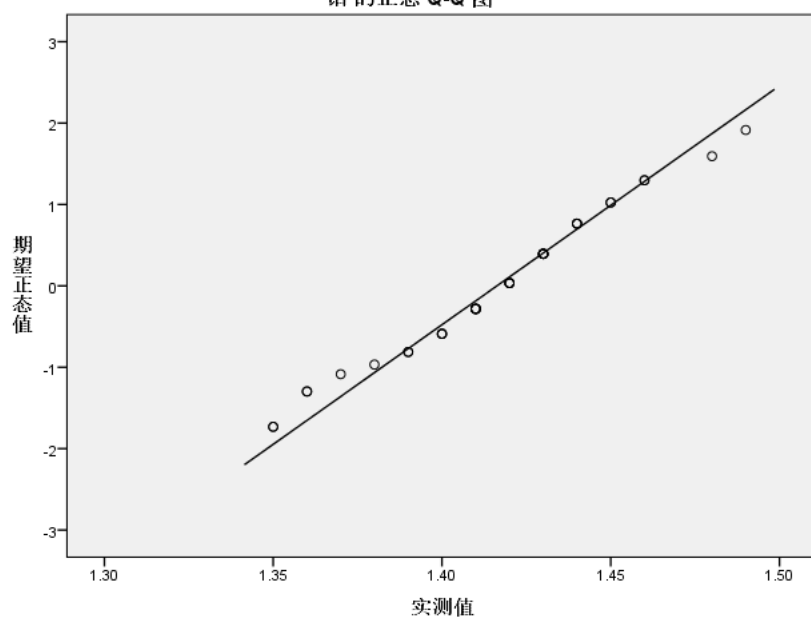
从上表看出，有证标准物质黄芪中铅、镉的检测结果在定值范围内，表明采用石墨炉原子吸收光谱法测定药材中铅、镉的检测结果准确可靠。

2.3 加标回收

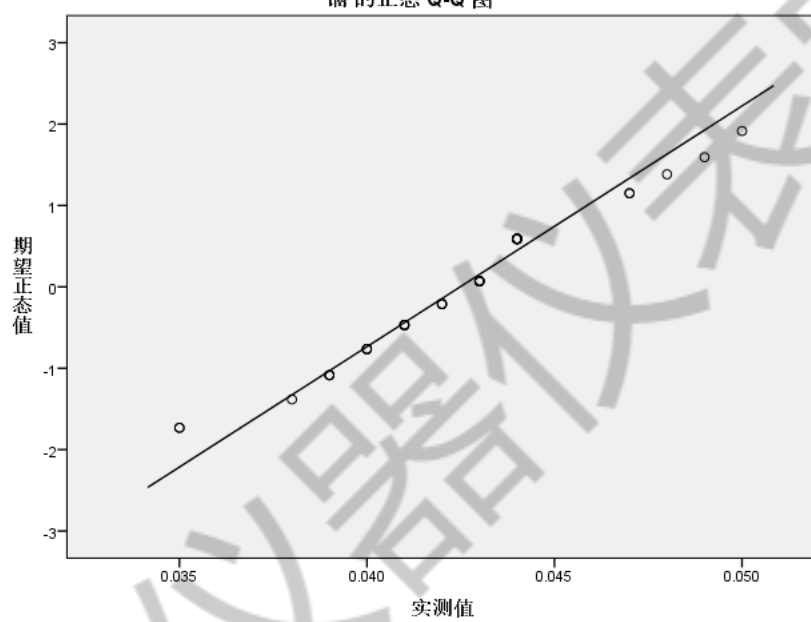
以某酒类产品为对象，进行砷、铁、锌的加标回收实验，回收率需要符合 GB/T 27404 要求。测试指标：砷、铁、锌；检测方法：GB/T 5750.6-2006 1.5 电感耦合等离子体质谱法；数据分析：回收率符合 GB/T 27404 要求。

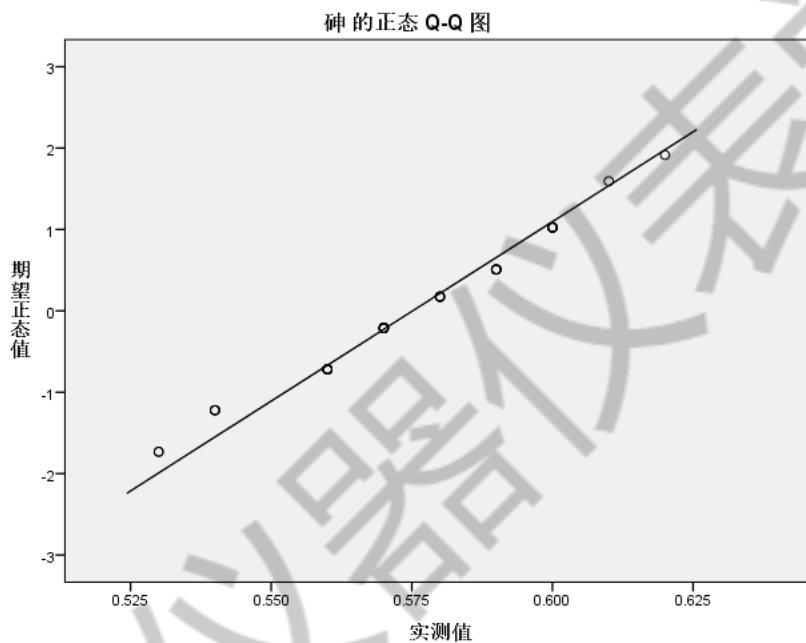
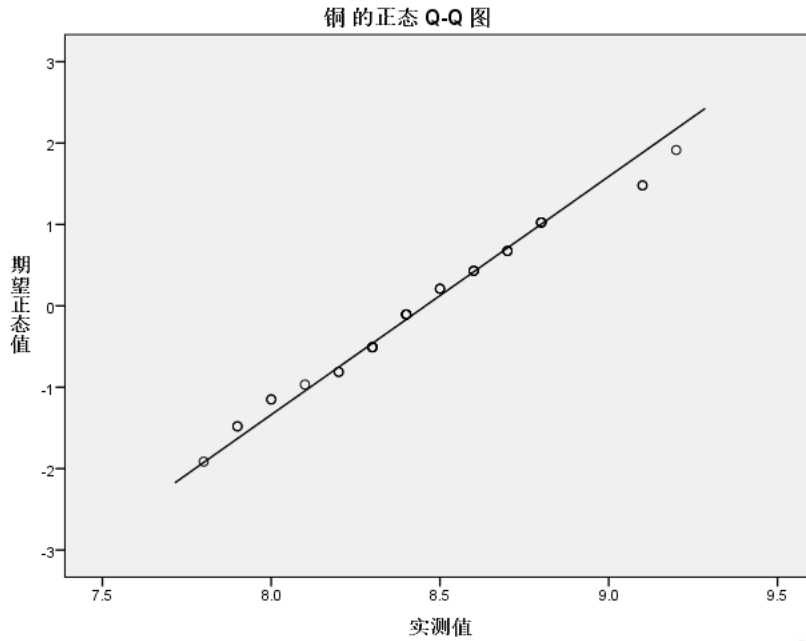
测定指标	原样浓度	加标样浓度	加标量	回收率，%
砷，μg/L	2.5603	3.5805	1	102.0
		3.5989		103.9
		3.5897		102.9
铁，mg/L	0.01375	1.0213	1	100.8
		0.9458		93.2
		0.98355		97.0
锌，mg/L	0.09595	0.4934	0.4	99.4

铅的正态 Q-Q 图



镉的正态 Q-Q 图





其次，确定中心线、警戒限和行动限，用证书值作为中心线，使用标准偏差来计算控制限。铅警戒限 $WL: (1.44 \pm 2 \times 0.034) \text{ mg/kg} = (1.44 \pm 0.07) \text{ mg/kg}$ ， $(1.37 \text{ mg/kg}, 1.51 \text{ mg/kg})$ ，行动限 $AL: (1.44 \pm 3 \times 0.034) \text{ mg/kg} = (1.44 \pm 0.10) \text{ mg/kg}$ ， $(1.34 \text{ mg/kg}, 1.54 \text{ mg/kg})$ ；

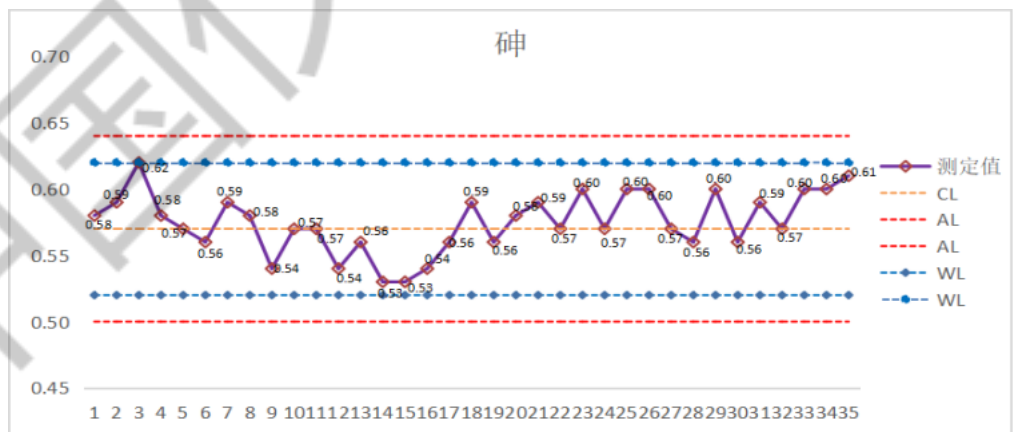
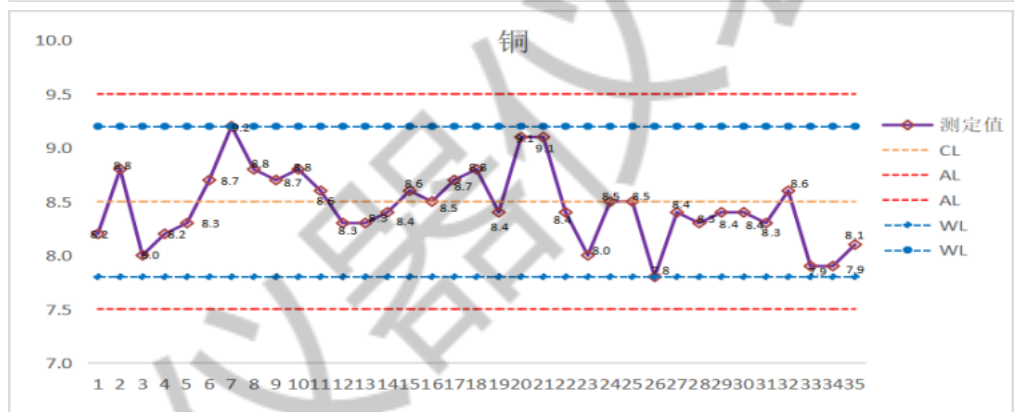
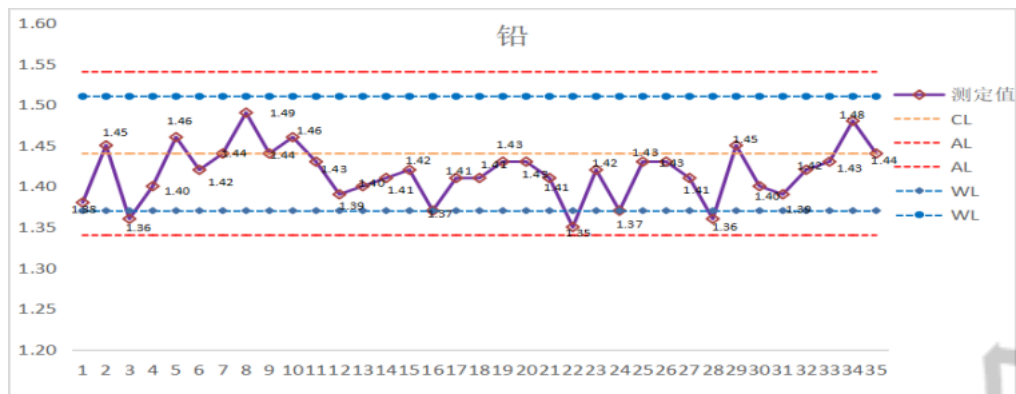
镉警戒限 $WL: (0.042 \pm 2 \times 0.0034) \text{ mg/kg} = (0.042 \pm 0.007) \text{ mg/kg}$ ， $(0.035 \text{ mg/kg}, 0.049 \text{ mg/kg})$ ，行动限 $AL: (0.042 \pm 3 \times 0.0034) \text{ mg/kg} = (0.042 \pm 0.010) \text{ mg/kg}$ ， $(0.032 \text{ mg/kg}, 0.052 \text{ mg/kg})$ ；

铜警戒限 $WL: (8.5 \pm 2 \times 0.34) \text{ mg/kg} = (8.5 \pm 0.7) \text{ mg/kg}$ ， $(7.8 \text{ mg/kg}, 9.2 \text{ mg/kg})$ ，行动限 $AL: (8.5 \pm 3 \times 0.34) \text{ mg/kg} = (8.5 \pm 1.0) \text{ mg/kg}$ ， $(7.5 \text{ mg/kg}, 9.5 \text{ mg/kg})$ ；

砷警戒限 WL: $(0.57 \pm 2 \times 0.023) \text{mg/kg} = (0.57 \pm 0.05) \text{mg/kg}$, $(0.52 \text{mg/kg}, 62 \text{mg/kg})$, 行动限

AL: $(0.57 \pm 3 \times 0.023) \text{mg/kg} = (0.57 \pm 0.07) \text{mg/kg}$, $(0.50 \text{mg/kg}, 0.64 \text{mg/kg})$;

最后, 将控制值绘制在图上, 分析控制值的变化趋势, 评估整个分析过程受控状态。



控制图 X-图中所有控制值均在行动限之内。铜和砷的控制值均落在警戒限之内，说明铜和砷的方法受控；镉第 2 点虽在警戒限外，但其前两个控制值均在警戒限之内，则说明镉的方法受控；铅从第 11 点开始，连续 11 个控制值中有 10 个落在中心线的同一侧，且在第 3 点、第 22 点与第 28 点在警戒限外，但其前两个控制值均在警戒限之内，则说明方法受控但统计失控，需要关注持续发展趋势。

控制值变化趋势评估有三种可能的情况：方法受控、方法受控但统计失控、方法失控。前两种均可以报告分析结果。因此，黄芪标准物质的铜、砷、镉、铅均可以报告分析结果。此外，还需要得到更多的数据，以此来计算得到更为可靠的新控制限，不断完善控制图。

当然，运用控制图进行内部质量控制也不是万无一失的。会出现即使是受控的分析批偶尔会被拒绝，而失控的分析批偶尔也会被接受，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。尽管有这些限制，控制图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。

3 小结

通过以具体案例对实验室内质量控制和实验室间质量控制方法进行了介绍，实验室在开展检测任务时，可以根据实际情况来选择性使用，找出问题并不断改进，以此来提升实验室的检测质量水平。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会.GB/T 27404-2008[S]. 北京：中国标准出版社,2008.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会，国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中铁的测定:GB 5009.90[S]. 北京：中国标准出版社，2017.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会，国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定(第一法):GB 5009.11[S]. 北京：中国标准出版社，2016.
- [4] 国家药典委员会.中华人民共和国药典：四部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2020.
- [5] 中国合格评定国家认可委员会.CNAS-GL027-2023《化学分析实验室内部质量控制指南-控制图的应用》.
- [6] 中国合格评定国家认可委员会.CNAS-CL01-A002：2020《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》.