

实验室能力验证实践

主 编 王苏明
副主编 翟培军
牛兴荣



 中国标准出版社

实验室 能力验证实践

主 编 王苏明

副主编 翟培军 牛兴荣

中国标准出版社

图书在版编目(CIP)数据

实验室能力验证实践/王苏明主编. —北京:中国标准出版社,2006

ISBN 7-5066-4224-7

I. 实… II. 王… III. 实验室-检测-能力-技术
评估-技术报告-中国 IV. N33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 098529 号

中国标准出版社出版发行

北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 14.75 字数 360 千字

2006 年 10 月第一版 2006 年 10 月第一次印刷

*

定价 40.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

编委会名单

主 编 王苏明

副主编 翟培军 牛兴荣

主 审 翟培军 尹 明

副主编 金永铎 文 波 葛曼丽

编写人员(按汉语拼音为序):

白 英 陈爱平 陈志慧 曹景洋 董高翔
龚礼胜 甘 露 黄乾权 李玲娜 罗惠芬
罗和平 刘 牧 牛兴荣 裴 滔 吴葆存
吴晓军 武朝晖 王苏明 王 烨 王亚平
夏晨光 闫龙芳 杨晓东 于建英 翟培军
张彦辉

序

随着人们生活水平的不断提高以及对产品质量的要求越来越高, 社会各方对实验室检测数据的准确性要求也越来越严格。在评价和保证实验室检测结果准确性的各种手段中, 能力验证(proficiency testing)活动已成为最主要的技术评价手段之一并得到越来越广泛的应用。

能力验证是指利用实验室间比对来判定实验室能力的活动。实验室客户、管理机构和评价机构通过实验室参加能力验证的表现, 可以了解实验室是否有能力胜任所从事检测/校准活动, 监控实验室能力的持续状况, 识别实验室间的差异, 为实验室管理提供信息。另一方面, 实验室通过参加能力验证, 也可以了解自身能力, 可将其作为内部质量控制的有效外部补充措施, 从而满足持续改进的要求。

鉴于能力验证的重要意义, 目前, 该活动已被亚太实验室认可合作组织(APLAC)作为必要要求, 写入了 APLAC 相互承认协议要求中, 成为签署相互承认协议(MRA)的必要前提条件。

在我国, 虽然有些行业很早就开始了实验室间的比对活动, 但符合国际要求的能力验证活动仍然是个新生事物。我国实验室认可机构从 1995 年初开始参加亚太实验室认可合作组织(APLAC)的各项能力验证计划, 在 1998 年完成了将 ISO/IEC 指南 43 转化为我国国家标准的工作, 1999 年正式建立我国能力验证体系并实施了我国的第一项完全满足国际要求的能力验证计划, 这些工作在同年 10 月进行的 APLAC 同行评审中, 得到了国际专家的充分肯定和赞誉, 为我国认可机构顺利通过国际同行评审并加入 MRA 做出了贡献。

其后, 中国实验室国家认可委员会大力推行能力验证活动, 至今已经累积实施了近 300 项能力验证计划, 其中包括了含 APLAC 项目在内的近 30 项国际性计划, 吸引着数十个国家的近 500 个次实验室参加。

近两年来, 除认可机构之外, 能力验证活动更是引起了我国司法机构、政府部门和行业管理机构的关注, 被应用于其对实验室的管理之中。

在国土资源管理领域, 作为行业权威技术机构的国家地质实验测

试中心,为加强行业实验室的能力建设,从2000年开始与中国实验室国家认可委员会合作开展行业内的能力验证计划,截至今年,已开展了数项符合国际要求的能力验证计划。他们的这些辛勤工作,不仅为确保和提高行业内实验室的能力发挥了积极的作用,也为如何建立行业内实验室能力的保障机制提供了有益的信息和新方法、新手段,无疑会对国土资源领域实验室的管理工作产生积极而长远的影响。

我们也期待着该领域的能力验证工作在规范化的基础上,可以不断地得到拓宽和深化,从而为确保和提高实验室的能力发挥更大的作用。

翟培军

2005年10月

内 容 简 介

能力验证是认可机构和管理机构判定实验室相应技术能力的重要手段之一,能力验证计划为参加实验室提供了一个评估和证明其出具数据可靠性的客观手段,是参加实验室相应技术能力的有效证明。实验室通过参加有效的能力验证活动,能增加客户以及相关方对实验室的信任,同时也是实验室内部质量控制的有效措施。

中国实验室国家认可委员会(CNAL)依据 ISO/IEC 导则 43:1997 的要求,建立了能力验证质量管理体系,该体系已通过亚太实验室认可合作组织(APLAC)和国际实验室认可合作组织(ILAC)的国际同行评审,并被纳入 APLAC 以及国际实验室认可合作组织的互认协议中,因此,CNAL 能力验证计划可得到亚太地区乃至全世界范围的承认。

在 CNAL 能力验证政策中,要求获得认可和申请认可的实验室,必须参加 CNAL 能力验证计划,这是强制性要求,即 CNAL 要求实验室在获得认可之前,如可能应至少参加一次有效的能力验证活动;获得认可的实验室,其每一个主要认可学科的每一个子领域,四年之内至少要参加一次有效的能力验证活动。同时,CNAL 也欢迎其他实验室自愿参加 CNAL 能力验证计划。

本书将由国家地质实验测试中心组织实施的 2004 年和 2005 年度的 5 项能力验证计划的实施内容及相关内容汇编成册,内容包括实验室能力验证进展、能力验证在实验室现场评审中的应用、CNAL 的能力验证政策及 CNAL T0183 非金属矿石中化学成分检测、CNAL T0184 环境地球化学样品中卤族元素检测、CNAL T0241 土工试验中界限含水率测定(液塑限)、CNAL T0242 砂质土壤组分测定和 CNAL T0243 水系沉积物组分测定等 5 项能力验证计划的实施结果报告,可供实验室能力验证计划组织实施者和参加者参考,也可供实验室质量管理和技术人员参考。

目 录

我国能力验证工作的发展历程	1
能力验证在实验室现场评审中的应用	3
能力验证计划中的统计技术	7
CNAL T0183 非金属矿石中化学成分的检测能力验证计划结果报告	17
CNAL T0184 环境地球化学样品中卤族元素的检测能力验证计划结果 报告	45
CNAL T0241 土工试验中界限含水率测定(液塑限)能力验证计划结果 报告	63
CNAL T0242 砂质土壤组分(Cu、Pb、Zn、Mo 和 V)检测能力验证计划结果 报告	105
CNAL T0243 水系沉积物组分(W、Mo、Li、K ₂ O 和 Na ₂ O)检测能力验证 计划结果报告	147
附录	195
CNAL/AR07:2006 能力验证规则	197
GB/T 15483.1—1999 利用实验室间比对的能力验证 第1部分:能力验证 计划的建立和运作	201
GB/T 15483.2—1999 利用实验室间比对的能力验证 第2部分:实验室认 可机构对能力验证计划的选择和使用	219
后记	226

我国能力验证工作的发展历程

能力验证(proficiency testing)作为判定实验室能力的主要技术手段,随着社会各方对实验室数据的可靠性要求越来越高,而越来越受到国际实验室认可合作组织及各国实验室认可机构、利用实验室数据的社会公证机构以及实验室主管和监管部门的重视,以此增加对实验室持续出具可靠数据的信心,同时,也被越来越多的实验室用作实验室内部质量控制的外部补充措施。

国际标准化组织(ISO)和国际电工委员会(IEC)于1997年联合发布的新版ISO/IEC指南43《利用实验室间比对的能力验证》,成为了规范能力验证活动的基础性国际文件,很快被国际机构和各国所采用。1998年,亚太实验室认可合作组织(APLAC)在该国际指南的基础上出台了APLAC PT001《校准实验室间比对》、PT002《检测实验室间比对》等文件。在1999年又将对能力验证的要求作为必须条款写入了“APLAC MR001互认协议要求”中,成为签署相互承认协议(MRA)的必要前提条件。国际实验室认可合作组织(ILAC)在2000年出台了ILAC G13《能力验证计划提供者能力的指南》,规范能力验证计划提供者(provider of proficiency testing program)的管理体系和技术运作。上述文件当前已被各国认可机构作为开展能力验证活动以及认可能力验证计划提供者的准则。

在我国,虽然某些行业很早就开展了行业内实验室间比对的的活动,但真正能够成为符合上述国际要求的能力验证则只有很短的历史。尽管我国原实验室国家认可委员会(CNACL)从1995年初就开始参加了APLAC的第一项能力验证计划“砵码比对”校准计划,但严格地讲,直至1999年之前,我国还没有开展完全符合国际要求的能力验证计划。

1998年,原CNACL制定了在1999年加入APLAC-MRA的目标,为了配合该目标的实现,满足能力验证要求,原CNACL专门设立了能力验证部开展此项工作。在秘书处的重视下,通过该部门全体人员共同努力和大量分析探索,先后组织完成了将指南43转化为我国国家标准的起草工作,使我国该项工作具有了法规层面的依据;1999年,初步建立可涵盖当时所有有效国际要求的我国能力验证体系,策划并实施了我国的第一项完全满足国际要求的能力验证计划——“CNACL T001白酒中甲醇和杂醇油检测”能力验证计划。CNACL的能力验证体系及其实施的能力验证计划,在1999年10月的APLAC同行评审中,得到了国际专家的充分肯定和赞誉,为CNACL顺利通过国际同行评审、进而加入MRA做出了贡献。

其后,为满足国际要求,我国的认可机构不断加大推动能力验证工作的力度。2000年,原CNACL实施了12项能力验证计划;原中国出入境检验检疫实验室国家认可委员会(CCIBLAC)也实施了8项能力验证计划,我国的能力验证工作逐渐推开,由此进入了一个新的阶段,不仅每年开展着超过50项的能力验证计划,还将我国的计划推向了国际。

2001年,CNACL和CCIBLAC开始实施能力验证计划提供者的认可活动。我国的能力验证计划也开始走出国门,不仅成功邀请了十余个国家/经济体的数十家实验室参加我国

的自愿性国际计划,还成功申请 APLAC 项目,开始承担 APLAC 的能力验证计划。自此,我国的能力验证开始在国际上崭露头角。

2002 年,随着我国政府机构的改革,原 CNACL 和 CCIBLAC 合并为现中国实验室国家认可委员会(CNAL)。能力验证工作得到了秘书处领导的进一步重视,并在 CNAL 研发与能力验证处的领导下继续得以快速发展:能力验证体系得到了进一步的完善,领域不断拓展,项目不断增加,参加实验室的数量也有了长足的增长。在 2003 年的 APLAC 复评审和 2004 年 APLAC 检查机构认可体系同行评审中,CNAL 能力验证体系再次经受住了考验,得到了国际专家的好评。

近两年来,CNAL 的能力验证工作除考虑满足认可需求外,更加关注政府和社会的需求,先后积极配合质检、公安、司法、国土资源、烟草专卖以及认证认可监督管理部门等,在禽流感、艾滋病抗体、个体检材和亲子鉴定、3C 认证产品检测等社会热点领域开展能力验证计划,为政府的管理工作提供了有用的信息。

截止到 2005 年,在各行业的大力支持下,CNAL 已累计开展了近 300 项能力验证计划,其中包括含 APLAC 的 7 项计划在内的 30 余项国际计划,吸引了近万个次国内实验室和来自 50 多个国家/经济体的约 500 个次实验室参加;组织了国内近 300 个实验室参加了 70 多项国际能力验证计划;认可了 5 家能力验证计划提供者;组建了近 20 个专业分技术委员会并努力推动能力验证……这些工作为提高我国实验室的能力,确保实验室认可质量发挥着重要的作用。

经过 6 年多的努力,虽然我国能力验证工作的发展有了长足的进步,但无论是较之我国实验室的质量保证、政府对实验室监督管理的要求,还是推动专业化的能力验证提供者市场运作的需要都还相去甚远,因此我国的能力验证工作的前景还可谓“雄关漫道真如铁”,这就需要我们本着“而今迈步从头越”的意识和魄力,共同努力,继续为推动我国能力验证的发展而不懈努力!

翟培军

2005 年 10 月

能力验证在实验室现场评审中的应用

能力验证作为认可机构确定实验室检测/校准能力的重要手段之一,在实验室认可中得到各方面的高度重视,并成为维持国际互认的技术基础。因此,统一能力验证及其实验室间比对结果的评价尺度,加强其在实验室评审中的应用,对于统一认可评审尺度,进一步提高认可评审质量,并促进实验室质量控制技术的提高,具有重要意义。

中国实验室国家认可委员会(CNAL)十分重视能力验证活动,制定了专门的认可规则文件,即《能力验证规则》(CNAL/AR07),以规范 CNAL 的能力验证活动,并要求实验室遵守此规则。此外,在《检测和校准实验室认可准则》(CNAL/AC01)中,CNAL 也要求实验室将参加实验室间比对或能力验证计划作为检测和校准结果的质量保证的措施之一予以实施,同时还要求实验室将实验室间比对或能力验证的结果作为管理评审的输入内容进行评价。在技术能力评价方面,CNAL 主要应用现场评审和能力验证两种手段来评价实验室的特定检测/校准能力。

一、能力验证规则和要求

CNAL 组织和实施能力验证的依据有:

- ISO/IEC 指南 43《利用实验室间比对的能力验证》;
- ILAC-G13;
- APLAC-MRA 的相关要求。

需要指出的是,在 APLAC-MRA 要求中,对能力验证要求进一步强化,主要有以下两方面:①获认可前至少参加一次能力验证活动;②获认可后,其每一获认可的主要学科的每一主要子领域每 4 年至少参加一次能力验证活动(APLAC MR001,3.3)。此外,针对能力验证活动在部分领域开展有一定难度的实际情况,还提出了作为能力验证补充措施的测量审核活动的概念,相应出台了 APLAC PT004《测量审核》文件,强调测量审核活动的重要性,并开始建立 APLAC 测量审核样品库。

鉴于以上规定,CNAL 也相应制定了实验室参加能力验证的要求,具体如下:

参加能力验证活动是已认可机构以及被 CNAL 正式受理的申请方必须履行的义务,也是 CNAL 认可活动中对技术能力评价的手段之一,具体表现为:

——通过要求申请方参加能力验证计划和实验室间比对计划,以及在评审中使用测量审核活动,可以有效确定申请方的能力;

——通过要求已认可机构参加能力验证活动,可以确定其能力的维持状况。

当申请方申请进行检测、校准或其他能力的认可,并得到正式受理后,只要可能,将要求申请方必须参加适宜的能力验证计划。

适宜时,CNAL 可要求提出申请扩大认可范围的有关已认可机构参加能力验证计划,以验证其申请扩大认可范围内的技术能力。

此外, CNAL 也按照 APLAC-MRA 测量审核的要求, 并结合我国实际情况, 建立了测量审核样品库, 该样品库具有以下特点:

- CNAL 通过协议方式建立的虚拟库;
- 由协议双方指定专人取用;
- 需要填写《测量审核样品使用登记表》, 在认可评审处备案;
- 由 CNAL 定期向样品保有单位支付费用。

目前, CNAL 已与中国计量科学研究院等 20 家机构签署了测量审核样品保管和使用协议。从测量审核样品库中获取的样品进行的测量审核即可作为有效的符合 CNAL 要求的测量审核活动。除此之外其他类型的盲样测试不能作为有效的测量审核。

二、能力验证的类型

CNAL 承认的能力验证活动有以下 3 种类型:

1. 能力验证计划

- 由 CNAL 组织实施;
- 由获认可的 PT 计划提供者实施;
- 由 CNAL 承认的其他机构(能力验证规则中可承认范围内的机构)组织实施的 PT 计划:

- ① APLAC、EA 等开展的 PT;
- ② 与 CNAL 签署相互承认协议的认可机构组织的 PT 计划;
- ③ 与 CNAL 签署相互承认协议的认可机构认可的 PT 计划提供者所组织的 PT 活动。

由 CNAL 组织实施的能力验证计划, 一般先制定年度计划, 并对外公布, 实验室应及时申请参加。

2. 测量审核

测量审核区别于普通盲样测试的特点有两个: ①测量审核是能力验证计划的补充; ②样品取自 CNAL 测量审核样品库。因此测量审核的实施方式也有两种:

- ① 专项测量审核;
- ② 结合现场评审实施的测量审核。

在实施测量审核时, 项目负责人和评审组根据实验室申请/已获认可的项目, 结合该实验室参加能力验证的背景情况, 确定适宜的测量审核项目, 并在现场评审通知中明确说明, 如: 对×××项目实施测量审核。

实施测量审核时, 须将有关信息填入评审报告附件 3.3《测量审核记录表》中, 并反馈研究与能力验证处(简称“研发处”)。

3. CNAL 承认的实验室间比对

——列入 CNAL 能力验证规则中可承认范围内的机构组织开展的实验室间比对计划的结果, CNAL 直接予以承认:

- ① 国际和区域性计量组织, 如国际计量局(BIPM)、亚太计量规划组织(APMP)等开展的国际比对活动;
- ② 某行业国际权威机构组织的该行业的国际性比对活动;
- ③ 我国国家计量技术部门组织的实验室间比对计划。

——对于由其他机构开展的能力验证计划和实验室间比对,其运作过程和计划结果在经研发处审核满足 ISO/IEC 导则 43 后,CNAL 也予以承认。

三、能力验证结果的利用

能力验证作为评价实验室特定检测/校准能力的重要手段,在认可中具有重要作用,表现为:

——授予认可资格的重要依据。对于在能力验证中出现不满意结果的项目,在未经进一步确认前,不应推荐或批准认可;

——作为缩小认可范围的依据之一;

——作为暂停认可的依据;

——作为对评审员进行处罚的依据;

——免除现场试验的依据。对能力验证结果为“满意”的实验室,在四年有效期之内,可在现场评审中免除相应项目的现场试验。

四、能力验证纠正措施的要求

当实验室参加的能力验证出现结果“不满意”的情况时,会要求实验室进行整改,并提交书面整改报告。当通过审查整改报告。认为实验室纠正措施中存在问题时,将采取以下措施:

——组织核查组进行专项现场核查;

——结合定期监督评审进行现场核查;

——要求实验室参加随后的能力验证计划(当计划可在 6 个月内获得时);

——安排不定期监督评审。

在采取上述措施之后,根据整改结果,作出处理结果:

——对已认可实验室,应暂停其在相关项目的证书或报告上使用认可标志;

——当经过充分验证证明参加实验室的能力能够满足认可要求时,可进行认可或维持认可;当其不能满足或不能继续满足认可要求时,不应对其相应项目进行认可或撤销对其相应项目的认可;

——对不开展纠正措施的申请实验室或已认可实验室,应不对其相应项目进行认可或暂停直至撤销相关项目的认可;

——对于非认可实验室或出现不满意结果的项目为非认可项目的实验室,仅建议其开展纠正措施而不作为强制要求。

需要注意的是,当参加者虽然出现了不满意结果,但仍在其认可项目所依据标准规定的允差范围内时,应建议其开展纠正措施,但不暂停认可,可继续使用认可标志;当参加者自愿提出撤销相应项目的认可时,实验室可不必再进行纠正措施。

五、能力验证结果在现场评审中的应用要求

评审组在现场评审中,必须关注实验室参加的能力验证活动信息,并将相关结果应用到现场评审中。具体分以下几种情况:

1. 对于实验室参加的结果为“满意”的能力验证活动项目,在 4 年有效期之内,可在免

实验室能力验证实践

除对该项目的现场试验。

2. 对于实验室参加的结果为“不满意”的能力验证活动项目,评审组应核查实验室采取的整改措施及其验证结果。只有当实验室能提供充分证据证明实验室整改措施有效,且再次的能力验证结果为“满意”时,评审组才能提出建议授予/维持的评审意见。

3. 对于实验室参加的能力验证结果未知时,评审组应按照常规的技术能力确认手段进行评审和确认。

4. 必要时,评审组应在评审报告中对有关能力验证结果的利用情况进行说明。

牛兴荣

2005年10月

能力验证计划中的统计技术

近年来,我国 CNAL 组织的能力验证计划主要采用的统计技术是稳健统计技术(robust statistical techniques)。稳健统计技术是 ISO/IEC 指南 43,即:GB/T 15483.1—1999《利用实验室间比对的能力验证 第 1 部分:能力验证计划的建立和运作》推荐的统计技术之一。稳健统计技术伴随着 GB/T 15481(ISO/IEC 17025)《检测和校准实验室能力的通用要求》的实施和中国实验室认可事业的迅猛发展,得到了广泛应用。本文简要介绍稳健统计技术及其特点和应用。

一、稳健统计技术

稳健统计技术是使极端结果(extreme results,是指离群值以及与数据中个别的量值极不一致的值)对平均值估计值的影响减至最小的技术,该技术给予极端结果较小的权,而不是将其从数据集中剔除。由于采用的是中位值和标准四分位距,从而减少了极端结果对平均值和标准偏差的影响。

1. 稳健统计参数

稳健统计技术的统计参数主要有:结果数量(N),中位值(median),标准四分位间距(norm IQR,以下简称标准 IQR),稳健变异系数(robust CV,以下简称稳健 CV),最小值(minimum),最大值(maximum)和变动范围(range)。其中最主要的统计参数是中位值和标准 IQR,它们是数据集中和分散的量度,与平均值和标准偏差相似。使用中位值和标准 IQR 是因为它们是稳健的统计量,即它们较少受数据中存在的离群值的影响。

结果数量:是从一个特定检测样品中得到的结果的总数,符号为 N 。

中位值:是一组数据(个数为 N)的中间值。如果 N 为奇数,中位值是一个单一的中心值,为 $X_{(N+1)}/2$;若 N 为偶数,中位值是两个中心值的平均值,为 $[X_{(N/2)} + X_{(N/2+1)}]/2$ 。

标准 IQR:等于四分位间距(IQR)乘以因子 0.7413。四分位间距(IQR)是上四分位值 Q_3 与下四分位值 Q_1 的差值,即 $IQR = Q_3 - Q_1$ 。它是用稳健统计技术处理用于表示数据分散程度的一个量,是一个结果变异量的量度,其值相当于正态分布中的标准偏差。

稳健 CV:等于标准 IQR 除以中位值,并以百分数表示,即 $稳健 CV = 标准 IQR / 中位值 \times 100\%$,它是一个变异系数。

最小值:一组结果中的最低值。

最大值:一组结果中的最高值。

变动范围:一组结果中最大值与最小值之差。

2. 中位数、四分位数的计算方法

设参加能力验证的实验室总数为 N ,测得实验结果分别为 $x(n)$ 。若独立测得 x_i 的次序量:

$$x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n \quad (1)$$

于是在实验结果从小到大排列的数值中,中位值 x_m 的位置是:

$$Q_{\text{中}} = \frac{1}{2}(N+1) \quad (2)$$

下四分位值 Q_1 的位置是:

$$Q'_1 = \frac{1}{2}(Q_{\text{中}} + 1) \quad (3)$$

上四分位值 Q_3 的位置是:

$$Q'_3 = Q_{\text{中}} + Q'_1 - 1 \quad (4)$$

当 $N=9+4n$, n 为 $0, 1, 2, 3, \dots$ 正整数时,上下四分位值刚好对应为整数位的值;当 N 不满足 $N=9+4n$ 时,需由内插法分别计算对应的上下四分位值。

例 1:一组数据从小至大排列为:1.0, 1.3, 2.0, 4.2, 5.0, 6.3, 6.5, 7.0, 7.2, 8.0, 8.1, 8.6, 9.3, 9.5, 10.5, 10.6, 12.0 ($n=17$)

中位值 x_m 的位置是 $\frac{1}{2} \times (17+1) = 9$ 即 $\text{median} = x_9 = 7.2$

下四分位值 Q_1 的位置是 $\frac{1}{2} \times (9+1) = 5$ 即 $Q_1 = x_5 = 5.0$

上四分位值 Q_3 的位置是 $9+5-1=13$ 即 $Q_3 = x_{13} = 9.3$

例 2:一组数据从小至大排列为:1.0, 1.3, 2.0, 4.2, 5.0, 6.2, 6.5, 7.0, 7.2, 8.0 ($n=10$)

中位值 x_m 的位置是 $\frac{1}{2} \times (10+1) = 5.5$ 即 $\text{median} = x_{5.5} = \frac{1}{2} \times (x_5 + x_6) = \frac{1}{2} \times (5.0 + 6.2) = 5.6$

下四分位值 Q_1 的位置是 $\frac{1}{2} \times (5.5+1) = 3.25$ 即 $Q_1 = x_{3.25} = x_3 + 0.25(x_4 - x_3) = 2.55$

上四分位值 Q_3 的位置是 $5.5+3.25-1=7.75$ 即 $Q_3 = x_{7.75} = x_7 + 0.75(x_8 - x_7) = 7.15$

3. 稳健 Z 比分数

稳健 Z 比分数是评价实验室能力的技术参数。

$$Z = \frac{(X - \text{中位值})}{\text{标准 IQR}} \quad (5)$$

当采用分割水平样品(样品对)设计能力验证计划时,将计算两个 Z 比分数:实验室间 Z 比分数(ZB)和实验室内 Z 比分数(ZW)。

假设样品对是 A 和 B 两个样品,结果对的标准化和为 S,标准化差为 D,

$$\text{则:} \quad S = \frac{(A+B)}{\sqrt{2}} \quad (6)$$

$$D = \frac{(A-B)}{\sqrt{2}} \quad (\text{若 } A \text{ 样的中位值} > B \text{ 样的中位值})$$

$$\text{或} \quad D = \frac{(B-A)}{\sqrt{2}} \quad (\text{若 } A \text{ 样的中位值} < B \text{ 样的中位值}) \quad (7)$$

在能力验证计划中,通过计算每一个参加实验室的标准化和 S 及标准化差 D,可以得到 S 与 D 的中位值和标准 IQR,随后计算实验室间 Z 比分数(ZB)和实验室内 Z 比分数(ZW),计算公式为:

$$ZB = \frac{S - \text{中位值}(S)}{\text{标准 IQR}(S)}$$

$$ZW = \frac{D - \text{中位值}(D)}{\text{标准 } IQR(D)} \quad (8)$$

ZB 的大小和符号代表某实验室的 S 与中位值(S)的偏离程度和方向,它反映了实验室测定结果的系统误差。 ZW 的大小和符号代表某实验室的 D 值与中位值(D)的偏离程度和方向,它反映了实验室测定结果的随机误差。

利用 Z (或 ZB 、 ZW) 比分数对参加实验室的能力进行判定,判定的标准分为 3 种情况:

- $|Z| \leq 2$ 为满意结果;
- $2 < |Z| < 3$ 为有问题的结果(可疑值);
- $|Z| \geq 3$ 为不满意结果(离群值)。

4. E_n 比率

在测量比对计划中,使用 E_n 比率来评价某一实验室的每一个单独结果。 E_n 代表标准化误差,其定义为:

$$E_n = \frac{LAB - REF}{\sqrt{U_{LAB}^2 + U_{REF}^2}} \quad (9)$$

式中: LAB ——参加实验室的结果;

REF ——参考实验室的结果;

U_{LAB} ——参加实验室报告的不确定度;

U_{REF} ——参考实验室报告的不确定度。

对于一个结果,可接受的一个 E_n 比率(也称 E_n 值)应在 -1 到 $+1$ 之间,即 $|E_n| < 1$, E_n 越接近零越好。

在检测实验室间比对中,一个实验室 Z 比分数表明了实验室的测试接近给定值的程度。但在校准实验室间的比对中, E_n 值表明实验室是否是在参考值(给定值)的特定测量不确定度中。

E_n 值不必指明哪个实验室的结果最接近参考值。因此,报告了小的不确定度的实验室,可能和在非常低的精度等级(即较大的不确定度)上工作的实验室具有一个相似的 E_n 值。

在一系列的相似测量中,希望 E_n 值是呈正态分布。所以当考虑任何 $|E_n|$ 明显大于 1 的结果的显著性时,应评价这个实验室出具的所有结果,看看是否存在一个系统偏离,例如 E_n 值始终是正值或负值。

5. 图形显示

能力验证计划报告除了包括结果、 Z 比分数表和总计统计量之外,还应包含一定数量的数据图形显示。两个最常用来帮助解释结果的图形是 Z 比分数图和 Youden 图。这些图形对于参加者也非常有用——特别是那些带有离群值的参加者,由此他们能够直观地看到他们的结果与其他实验室提交的结果上的差异。

(1) Z 比分数图

对计算出的每种类型的 Z 比分数都用图表显示。图表中按照大小的顺序显示出每个实验室的 Z 比分数,并标有实验室的编号,使每个实验室能够很容易地找到自己数据所处的位置并与其他实验室的能力进行比较。

这些图中,在 ± 2 和 ± 3 处有网格线,因此,很容易根据代表实验室的“条柱”超过了临界