

争鸣与探索

Z 比分数在实验室能力验证检测中的运用

徐建平,刁凤鸣

(浦东新区环境保护监测站,上海 201200)

摘要:介绍了 Z 比分数的构成、评价标准和运用 Z 比分数时应注意的问题。通过实例运用,指出正确选择指定值和变动性度量是实验室能力验证达标的键。

关键词: Z 比分数;能力验证检测;实验室

中图分类号: X830

文献标识码: B

文章编号: 1006 - 2009(2003)01 - 0042 - 02

The Use of Z-score in Capacity Verification about Detection Laboratory

XU Jian-ping, DIAO Feng-ming

(Pudong New District Environmental Protection Monitoring Station, Shanghai 201200, China)

Abstract: The component, evaluation criteria and use of Z-score were discussed. With case application, the key of capacity verification about detection laboratory was to select correct degree of designated value and active value.

Key words: Z-score; Capacity verification detection; Laboratory

实验室间比对是按照预先规定的条件,由两个或多个实验室对相同或类似被测物品进行检测的组织、实施和评价的活动^[1]。能力验证是利用实验室间比对确定实验室检测能力的活动,是实验室认可现场评审的重要补充,同时也是判断和监督实验室能力的重要、有效的手段。现着重讨论 Z 比分数^[1]在实验室能力验证检测中的评价应用。

1 Z 比分数的构成

Z 比分数的构成公式为:

$$Z = \frac{x - X}{s}$$

式中: x ——参加实验室比对的检测结果, mg/L;

X ——指定值, mg/L;

s ——满足计划要求变动性的合适估计值/度量。

2 Z 比分数的评价标准^[1]

(1) $|Z| \leq 2$, 表明该实验室的能力满意。

(2) $2 < |Z| < 3$, 表明该实验室存在问题, 应鼓励实验室分析检查其能力。

(3) $|Z| \geq 3$, 表明该实验室处于离群状态, 该实验室的能力不满意, 应采取有效的纠正措施。

3 运用 Z 比分数应注意的问题

3.1 指定值 X 的选择

指定值的确定最常用的程序是依次使用下列各测定值: 已知值、有证参考值、参考值、特定实验室的公议值、参加实验室的公议值^[2]。上述次序指定值的不确定度是逐渐加大的, 其中参加实验室的公议值结果在计算前应先剔除离群值, 一般用均值、中位值计算。

3.2 变动性度量 s 的选择

变动性度量常用标准差、相对标准差、百分位和中位值的偏差或其他稳健度量(如合成标准不确定度 u_c) 表示。合成标准不确定度为:

$$u_c = \frac{U}{2} = \frac{U_{rel} \cdot X}{2}$$

式中: U ——(扩展) 不确定度, mg/L;

U_{rel} ——相对(扩展) 不确定度, %。

CSBZ 5009 - 88(6) 批号 0640107 总铬标准样品的标准值为 1.00 mg/L, 不确定度 U 为 0.04 mg/L, 相对不确定度 $U_{rel} = 4\%$ 。表明只要总铬的测定值落在 0.96 mg/L ~ 1.04 mg/L 区间内, 检测质量就是

收稿日期: 2002 - 09 - 11; 修订日期: 2002 - 12 - 21

作者简介: 徐建平(1964 -), 男, 上海人, 工程师, 从事综合计划和环境管理工作。

受控的,检测结果也是可接受的。变动性度量 s 可以选择合成标准不确定度。如:

$$s = u_c = \frac{U}{2} = \frac{0.04}{2} = 0.02 \text{ (mg/L)}$$

表 1 总铬标准样品的测定值

| 标准号 | 批号 | 标准值 / (mg L ⁻¹) | 不确定度 / (mg L ⁻¹) | 相对不确定度 / % |
|----------------------|---------|-----------------------------|------------------------------|------------|
| GSBZ 50009 - 88 | 0640107 | 1.00 | 0.04 | 4 |
| GSBZ 50009 - 88 | 0640108 | 2.00 | 0.05 | 3 |
| GSB 07 - 1187 - 2000 | 0610110 | 1.50 | 0.05 | 3 |
| GSBZ 50009 - 88 | 0600109 | 0.490 | 0.014 | 3 |

表 1 列出了标准样品总铬的相对不确定度,当总铬考核样品质量浓度在 0.490 mg/L ~ 2.00 mg/L 时,相对不确定度 U_{rel} 可取 3% 或 4%。

4 实例

表 2 为 6 个实验室同时测定总铬的情况,经 Grubbs 检验无异常数据。其中用于能力验证检测的样品由上级实验室采用总铬标准溶液配制。

表 2 6 个实验室总铬能力验证情况

| 编号 | 测定值 / (mg L ⁻¹) | 不确定度 / (mg L ⁻¹) | 能力比分数 Z_1 | 能力比分数 Z_2 | 能力状况 |
|----|-----------------------------|------------------------------|-------------|-------------|------|
| 1 | 0.880 | 0.011 | - 2.9 | - 1.6 | 满意 |
| 2 | 0.894 | 0.021 | - 1.1 | - 0.6 | 满意 |
| 3 | 0.897 | 0.020 | - 0.8 | - 0.4 | 满意 |
| 4 | 0.906 | 0.036 | 0.4 | 0.2 | 满意 |
| 5 | 0.910 | 0.030 | 0.9 | 0.5 | 满意 |
| 6 | 0.930 | 0.010 | 3.4 | 1.9 | 满意 |

由表 2 可见,6 个实验室总铬测定值的算术平均值 X 为 0.903 mg/L,平均值的标准差为 0.008 mg/L(极差法^[3]),变动性度量 s 若采用标准差表示,其能力比分数见表 2 中的 Z_1 ;变动性度量 s 若采用合成标准不确定度表示,其能力比分数见表 2 中的 Z_2 。

以下为 6 个实验室的变动性度量 s 和不确定度 U 的计算结果:

$$s = u_c = \frac{U_{rel} \cdot X}{2} = \frac{0.03 \times 0.903}{2} = 0.014 \text{ (mg/L)}$$

$$U = X \cdot U_{rel} = 0.903 \times 0.03 = 0.027 \text{ (mg/L)}$$

表 1 为总铬标准样品的标准值、不确定度和相对不确定度。

结果表明,总铬标样的质量浓度在 1.00 mg/L 左右时,相对不确定度 U_{rel} 可取 3%。总铬能力验证配制样品的测定均值为 0.903 mg/L,不确定度为 0.027 mg/L,浓度范围为 0.876 mg/L ~ 0.930 mg/L,表明 6 个实验室的能力状况和测定值都是令人满意的。

变动性度量采用平均值的标准差表示时,实验室 1 和实验室 6 的能力比分数 $|Z_1| > 2$,表明实验室 1 的能力状况有问题,实验室 6 为不满意。

变动性度量采用合成标准不确定度表示时,实验室 1 和实验室 6 的能力比分数 $|Z_2| < 2$,能力状况均可达到满意。

5 结论

(1) 在能力验证报告中,指定值 X 一般采用标样稀释配制,其值是已知的,也可以采用能力验证实验室测定值的算术平均值,两者相差不大。

(2) 在能力验证检测报告中,变动性度量 s 推荐采用合成标准不确定度。其一当参加能力验证检测的实验室较少 ($n = 9$) 时,变动性度量 s 采用标准差表示的误差较大;其二如参加能力验证检测的实验室较多,且同为一个行业系统时,由于不能排除实验室之间部分串通,计算出的标准差可能偏小,易导致部分实验室的 z 比分数大于 2,而被误判为有问题或不满意。

[参考文献]

[1] 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[S].

[2] 中国实验室国家认可委员会. 国家注册实验质量体系内部审核员培训教程[M]. 北京:经济科学出版社,2000.99 - 110.

[3] JJF 1059 - 1999,测量不确定度评定与表示[S].