

海洋环境监测实验室沉积物中铜、铅、锌、镉 能力考核结果评价

王艳洁, 孙茜, 于涛, 徐恒振, 姚子伟

(国家海洋环境监测中心 大连 116023)

摘要:文章基于 2015 年 11 月国家海洋局海洋环境监测实验室外控样考核活动得到的 328 个考核结果数据,根据《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》(CNAS—GL02)中稳健统计 Z 比分数法进行各参与实验室测试能力评价。评价结果表明,浓度含量较低的样品对实验室的分析能力要求更高,75%以上参与考核的实验室具备准确测定海洋环境沉积物中铜、铅、锌、镉等 4 种重金属的能力;对测试结果不合格的实验室进行不合格原因查找及分析,针对各种不合格情况提出应对办法和建议,主要包括改善实验室环境状况、相关单位组织基层技术人员开展分析技术培训和交流、进行标准方法修订和完善等。

关键词:海洋环境监测;外控样;沉积物;重金属;稳健统计法;实验室管理

中图分类号:P7

文献标志码:A

文章编号:1005—9857(2016)09—0090—04

Proficiency Assessment of Cu, Pb, Zn and Cd Test in Marine Sediments at Marine Environmental Monitoring Labs

WANG Yanjie, SUN Qian, YU Tao, XU Hengzhen, YAO Ziwei

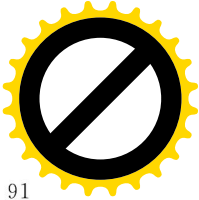
(National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: Based on the 328 data from marine monitoring laboratories by testing quality control samples in november 2015, robust statistical method (Z) recommended by “*Guidance on statistic treatment of proficiency testing results and performance evaluation*” (CNAS—GL02) was adopted to evaluate the proficiency assessment. The results showed that marine samples with low component density required a much higher level of testing skill. More than 3/4 labs have good analytical capability. The reasons of the failure were analyzed, and the countermeasures were proposed. Analysis capacity of laboratories will be increased by improving the working environment, carrying out technical training, organizing technical communication, revising standard method and

收稿日期:2016-04-19;修订日期:2016-08-01

作者简介:王艳洁,助理研究员,硕士研究生,研究方向为海洋环境持久性有机污染物监测技术开发和实验室质量体系,电子信箱:yjwang@nmemc.org.cn

通信作者:姚子伟,研究员,博士,研究方向为海洋环境化学、海洋灾害应急响应、放射性物质环境行为、极地环境污染物环境行为、危险化学品应急管理,电子信箱:zwyao@nmemc.org.cn



setting up new standard method.

Key words: Marine environmental monitoring, Quality control samples, Sediment, Heavy metals, Robust statistics, Laboratory management

铜、铅、锌、镉是重要环境污染物,是海洋环境监测的必测项目。为了解我国海洋环境质量状况,各地海洋环境监测实验室每年提供海量的重金属监测数据,而监测数据能否真实反映海洋环境质量是关键。根据《2015年全国海洋生态环境监测质量保证工作方案》^[1]的相关要求,为深入了解海洋环境监测实验室对沉积物中重金属的分析测试能力,国家海洋环境监测中心于2015年11月组织实施沉积物中重金属外控样测定的能力考核工作。

采用实验室间比对方式进行能力考核,是当前质量控制的常用手段之一^[2]。开展实验室间比对有助于了解行业或领域内实验室的能力状况,发现实验室监测能力的不足与差距,通过进一步的整改活动或培训学习,促进实验室监测水平的提高,使实验室具备提供准确可靠监测数据的能力^[3-4]。

同一样品测试结果的比对方法有多种,如 Dixon 检验法、Grubbs 检验法、Cochran 检验法、F 检验法等,这些检验法不考虑离散值对数据均值的影响,而且对数据正态分布的假设有很强的依赖性;而稳健统计方法考虑并排除离散数据对数据整体的影响,采用中位值代替平均值对数据整体进行表达,更科学合理^[5]。本文采用稳健统计 Z 比分数方法对外控样考核结果进行评价,将评价结果和不合格原因分析反馈至各实验室,便于各实验室根据具体原因进一步提高测试能力,为海洋环境监测提供高质量数据服务。

1 数据与方法

1.1 数据简介

2015年11月,国家海洋局开展海洋环境监测实验室外控样考核活动,进行沉积物中重金属铜、铅、锌、镉测试能力考核。共43家海洋系统分析实验室参与考核并进行样品测试与数据上交,国家海洋环境监测中心负责组织和考核结果评价。最终除2家单位因实验室搬迁未进行考核样品的检测,共获取41家参与单位的测定结果报表及相关监测

质控信息,其中参与统计评价的测试结果数据有328个。

1.2 考核工作方法

为确保上交数据的真实性和考核工作的安全保密,管理部门(组织部门)和参与实验室明确职责,并按规定流程开展工作。

在考核组织部分,向各参与单位下发《关于开展2015年度外控样考核工作的通知》及考核样品。通知内容包括组织方式、考核项目、考核要求、测试方法、质控信息和结果提交等,通知附件分别是《2015年全国海洋生态环境监测外控样考核技术说明》《2015年海洋生态环境监测外控样考核样品接收确认单》和《2015年海洋生态环境监测沉积物外控样测定结果报表》;考核样品共两份,一份取自污染严重海湾、代码HW;另一份取自较为洁净海域、代码JH。

各参与考核的实验室均获取具有唯一代码标志的样品两份,根据《海洋监测规范》(GB17378—2007)和《海洋监测技术规程》(HY/T 147—2013)中的重金属测试方法进行样品测定,最终每份样品提交三平行结果和平均值,同时提交质控信息。

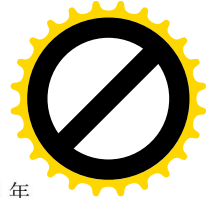
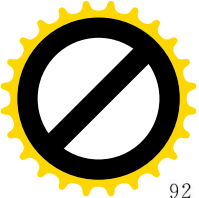
2 沉积物考核结果评价

2.1 评价方法

对外控样结果根据《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》(CNAS—GL02)中的稳健统计 Z 比分数法进行评价,统计比测结果数、中位值、标准四分位数间距(NIQR)、稳健的变异系数(Coefficient of Variation)和极差。稳健统计法的优势在于其统计量中位值和 NIQR 不受数据中离群值的影响^[5-7]。

标准化 IQR 为结果变异性的量度,与标准偏差相类似,等于四分位间距(IQR)乘以因子 0.741 3,其四分位间距是低四分位数值和高四分位数值之差值。

对一个样品 A 的结果而言,稳健 Z 比分数计算



公式为:

$$Z = \frac{A - \text{中位值}}{NIQR} \quad (1)$$

本评价将计算得出的 Z 绝对值分为 0~1、1~2、2~3 和 >3 等 4 个等级,分别对应优秀、良好、合格、不合格。

2.2 检测结果统计参数

根据 41 家实验室提交的 2 个浓度水平、4 个重金属项目的检测结果,进行统计的参数如表 1 和表 2 所示。为保护参与实验室权益和方便结果评价,对各实验室进行编号,为 1~41 号。

表 1 JH 主要稳健统计参数汇总 mg/kg

统计量	铜	铅	锌	镉
中位值	10.30	18.00	72.70	0.082
Q3	10.60	18.80	73.50	0.087
Q1	9.98	17.40	70.40	0.074
NIQR	0.46	1.03	2.29	0.010
RCv/%	4.47	5.73	3.15	11.900
极小值	7.81	3.99	65.20	0.043
极大值	12.00	30.10	137.80	2.910
极差	4.19	26.10	72.60	2.867

表 2 HW 主要稳健统计参数汇总 mg/kg

统计量	铜	铅	锌	镉
中位值	193.20	44.30	309.00	3.16
Q3	198.70	48.50	316.00	3.32
Q1	182.00	43.10	305.00	3.11
NIQR	12.41	4.01	8.17	0.16
RCv/%	6.42	9.06	2.65	4.94
极小值	152.00	20.40	276.40	2.80
极大值	205.40	59.50	403.30	12.10
极差	53.40	39.10	126.90	9.30

JH 样品含量较 HW 低,从极差来看,JH 极差要小于 HW。比较变异系数,铜、铅显示浓度越小变异系数越小,而锌、镉显示浓度越小变异系数越大。

2.3 JH 样品结果判断

根据 Z 比分数结果进行评价结果判断,统计出各实验室中优秀、良好、合格和不合格的比率,绘制

JH 样品评价结果饼状图(图 1)。

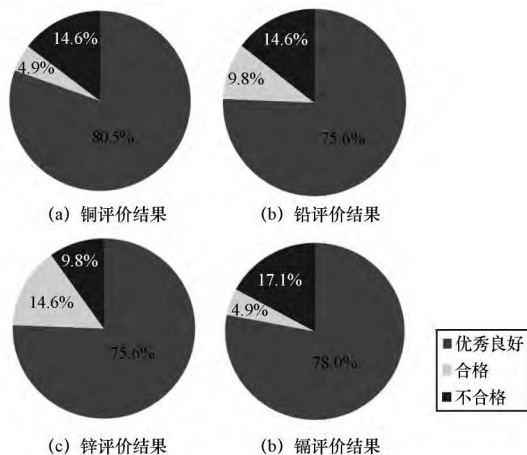


图 1 JH 样品铜、铅、锌、镉评价结果

参与外控样考核的 41 家实验室中,测试结果准确可靠达到优良的在 75% 以上,部分实验室能力需进一步加强,极少数实验室测试能力不合格,需系统检查实验室测试环节并整改提高测试技术。

2.4 HW 样品结果判断

HW 样品铜、铅、锌、镉评价结果如图 2 所示。参与外控样考核的 41 家实验室中,测试结果准确可靠达到优良的在 80% 以上,部分实验室能力需进一步加强,极少数实验室测试能力不合格,需系统检查实验室测试环节并整改提高测试技术。

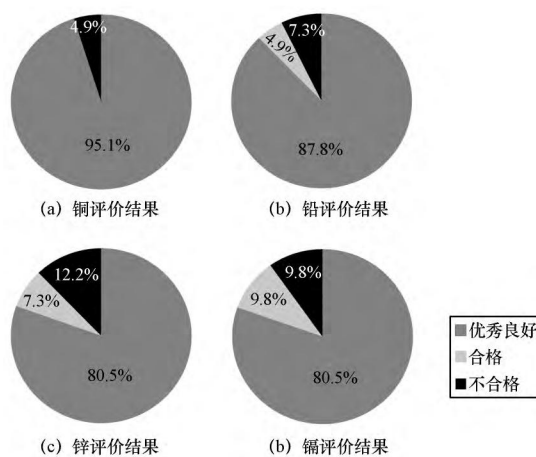
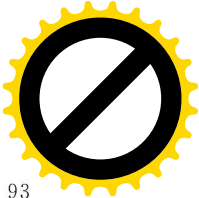


图 2 HW 样品铜、铅、锌、镉评价结果

比较 JH 与 HW 评价结果可以看出,JH 样品评价结果的优秀良好率要低于 HW,这表明低浓度样品在检测时受系统效应影响较大、容易出现不合



格情况。

2.5 不合格原因及分析

统计结果表明,获取1个不合格测项的实验室有7家、获取2个及以上不合格测项的实验室有7家。组织单位要求这些实验室查找不合格原因,并提供整改报告。统计整改报告信息,各实验室测试结果不合格的原因主要有4种。

2.5.1 工作环境原因

某些实验室恰逢装修期间,为完成工作,在条件不充分的情况下强行测试,造成不合格项的出现。

实验室环境合格是最基础的工作前提,但当前计量认证或规范性文件对实验室环境均没有具体规定和达标要求。分析实验室的空气质量十分重要,尤其是分析痕量样品的海洋分析实验室,酸化室酸气沉积、有机实验室有机溶剂和标准品挥发等会造成实验室环境本底升高,影响样品测试的准确性,同时会对仪器的使用寿命和人员的身体健康造成不可忽视的影响。

2.5.2 方法选取原因

某实验室在整改报告中总结,测试低浓度铅和铜时选取火焰原子吸收法,仪器响应低造成结果不合格;另有实验室总结是因为标准曲线制作太宽,导致曲线弯曲、线性不好。

如果样品浓度在标准曲线范围内但测试结果不合格,则需要考虑两个方面的原因:一是技术不过关、有待提高;二是分析方法存在问题、需要修订。海洋监测实验室所使用的标准方法会存在落后于当前实验室分析条件或部分技术需要修订的情况,管理部门应组织相关单位开展标准方法修订和制定工作,完善海洋环境监测方法体系。

2.5.3 仪器设备原因

整改报告表明,部分实验室因仪器设备老化、灵敏度和稳定性差,导致分析结果出现偏差。

由于重金属属于常规测项,重金属分析仪器常年处于工作状态,此外对污染严重的样品进行测试也会减少仪器寿命。实验室工作经验表明,日常维护能大大延长仪器工作寿命,要对仪器勤维护,而不是损坏再维修;大型仪器进行日常维护的时间往

往要占其整个工作时间的30%,工作人员要合理安排时间,确保仪器工作状态良好。此外,厂商一般建议大型仪器的使用寿命为10年左右,超过使用寿命仪器将在灵敏度和稳定性上出现问题。

2.5.4 技术操作原因

多家实验室整改报告表明,样品分析工作人员对技术不熟悉、经验不足,导致分析结果不合格。部分实验室由于工作人员较少,无固定充足人员进行实验室测试工作,存在临时委派无经验或经验不足人员进行样品分析的情况。

在技术培训方面有需求的实验室可以向上级部门提出申请,国家海洋局每年可进行调研并组织相关技术人员开展技术培训和交流工作。

3 结语

本文选取稳健统计方法进行海洋系统外控样考核结果评价,较为科学、合理、客观。然而一次考核的结果并不能完全代表实验室的总体能力,通过外控样考核方式了解实验室存在的问题并进行能力提升是该项工作的目的和意义,需要循环延续下去。国家海洋环境监测中心已于2016年8月起开展新一轮外控样考核工作,对生物体内的重金属测项进行能力考核。

参考文献

- [1] 国家海洋局环保司. 2015年全国海洋生态环境监测质量保证工作方案[Z]. 2015.
- [2] 滕曼,付强,吴晓凤,等. 环境监测实验室水中砷、汞监测能力考核结果评价[J]. 中国环境监测, 2014, 30(4): 183—187.
- [3] 王清华,陈丹青. 基于实际水样的实验室间对比结果评价与分析[J]. 科技资讯, 2012(6): 64—65.
- [4] 李盛力. 实验室检测能力考核结果评价[J]. 化学工程与装备, 2012(7): 159—162.
- [5] 邢小茹,马小爽,田文,等. 实验室间对比能力验证中的两种稳健统计技术探讨[J]. 中国环境监测, 2011, 27(4): 4—8.
- [6] CNAS—GL02:2006能力验证结果的统计处理和评价指南[S]. 2006.
- [7] 王承中. 实验室间对比的能力验证及稳健统计技术[J]. 理化检验:物理分册, 2004, 40(11): 589—596.