



· 管理与改革 ·

环境检测领域能力验证工作的组织及评价方法

邢小茹, 马小爽, 刘涛, 李帅, 田文, 孙自杰
(环境保护部标准样品研究所, 北京 100029)

摘要:介绍了环境检测领域能力验证的基本情况和统计方法,以及当前国内外能力验证计划提供者采用的数据处理方法,分析了该领域能力验证的发展趋势。指出环境检测领域化学分析方面的能力验证计划一般采用参加者结果的中位值或稳健均值作为指定值,采用标准化四分位距或稳健标准偏差作为能力评定标准差,以 z 比分数法评价参加者的能力。

关键词:环境检测;能力验证;实验室比对;评价方法

中图分类号:X830.5

文献标识码:C

文章编号:1006-2009(2014)04-0001-04

Discuss of Proficiency Testing Organization and Performance Evaluation in the Field of Environmental Testing

XING Xiao-ru, MA Xiao-shuang, LIU Tao, LI Shuai, TIAN Wen, SUN Zi-jie
(Reference Materials Institute of SEPA, Beijing 100029, China)

Abstract: The current status and statistic methods of proficiency testing (PT) as while as data processing protocol of PT provider both home and abroad in the field of environmental testing was reviewed in this paper. The PT development trend in the field of environmental testing was also analyzed briefly. For chemical analysis in this field, the medium of data from participants or the robust average is used as assigned value, and NIQR or robust standard deviation is used as the standard deviation for proficiency assessment, and z score is used to judge the proficiency of participant.

Key words: Environmental testing; Proficiency testing; Laboratory comparison; Evaluation method

能力验证指利用实验室间比对,按照预先制定的准则评价实验室的能力^[1],是识别实验室间差异、实现外部质量保证的主要手段。利用实验室间比对的能力验证,可以评定实验室从事检测或测量的能力,并监视其持续能力。实验室还可以通过能力验证识别并启动改进措施,提高检测能力,增强客户信心。环境检测领域的能力验证主要是评价环境检测实验室检测特定项目(如环境污染物)的能力,帮助实验室识别常规分析中可能存在的问题,提高检测数据的一致性和可比性。

1 环境检测领域能力验证的基本情况

1.1 工作依据

目前,国内经中国合格评定国家认可委员会(CNAS)认可的能力验证计划提供者(PTP)按照《能力验证提供者认可准则》(CNAS-CL03:2010,

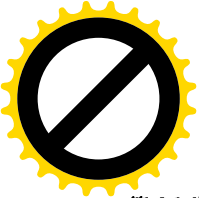
等同采用ISO 17043:2010)组织能力验证计划。CNAS在其认可活动中,承认由CNAS认可的PTP组织的能力验证计划^[2]。

PTP在进行能力验证数据的统计处理及能力评定时,依据《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》(CNAS-GL02:2006),而该标准依据CNAS-CL03:2006制定。CNAS-CL03:2006和CNAS-CL03:2010依据的国际标准不同,对PTP的技术要求和管理要求均有所不同。因此,CNAS正在修订CNAS-GL02:2006,与CNAS-CL03:2010配套,为PTP进行能力验证数据处理提供

收稿日期:2014-03-07;修订日期:2014-04-15

基金项目:中国合格评定国家认可委员会(CNAS)基金资助项目(2012CNAS14)

作者简介:邢小茹(1975—),女,陕西富平人,高级工程师,博士,从事环境监测质量管理与能力验证、环境标准样品研制工作。



参考。

各级检测质量管理部门根据实际工作需要,参考 CNAS 准则自行开展能力验证计划,若未获 CNAS 认可,则结果仅在部门内部被承认。

1.2 组织方式

常见的能力验证计划分为 3 种类型:顺序参加计划、同步参加计划和外部质量评价(EQA)计划^[1]。环境检测领域的能力验证通常属于同步参加计划。为了同时评价实验室的随机误差和系统误差,还经常采用分割水平设计,即提供的能力验证物品具有两个类似浓度水平,要求实验室采用相同的测量过程完成所有能力验证样品的检测。分割水平设计的能力验证计划采用实验室间 z 比分数(ZB)和实验室内 z 比分数(ZW)评价实验室的能力,有利于实验室在结果不满意时查找原因,发现测量过程中存在的问题^[3]。如实验室间 z 比分数(ZB) > 3 表示实验室可能存在系统误差,而实验室内 z 比分数(ZW) > 3 则表示实验室可能存在随机误差。

1.3 检测样品

环境检测领域能力验证的检测样品一般包括液体样品、气体样品,以及土壤和沉积物样品等,检测参数的设置主要考虑环境监测污染物指标、环境监测质量管理要求等,待测组分浓度范围的确定主要依据环境质量、污染物排放、分析方法等标准中的浓度水平。

液体样品和气体样品以纯物质为主要原料,在实验室内完成制备。液体样品的介质包括纯水和有机溶剂,可批量制备。气体样品的稀释气包括空气、氮气等,采用单件制备方式,在当前技术条件下难以获得特性值完全相同的一批气体能力验证样品。

土壤和沉积物样品以实际环境基体样品为原料制备。通过充分的前期调研和试样分析筛选,确定符合能力验证计划检测项目及浓度水平要求的原料样品点位,以及样品的采集、运输、处理及保存方式,并满足均匀性和稳定性条件之后,方开始样品采集、处理、检测等相关工作。因此,此类能力验证计划的开展需要充分的前期研究为支持,计划实施的整体难度大、周期长。

为了保证能力验证计划的顺利实施,PTP 有时也使用环境标准样品作为检测样品,避免样品研制的一系列繁琐工作。目前,我国可用于能力验证的

环境标准样品包括水质标准样品、有机溶剂标准样品,以及土壤、沉积物、固体废物等环境基体样品。气体标准样品虽然也可用于气体污染物类检测的能力验证计划,但是由于其难以批量制备相同浓度的样品而受到限制。

能力验证对样品均匀性和稳定性的要求是:组织方应确保实验室出现的不满意结果不归咎于样品之间或样品本身的变异性。对于环境检测领域的能力验证计划,采用环境标准样品作为能力验证样品,或采用与环境标准样品相同制备和处理方法得到的能力验证样品,其均匀性和稳定性均能满足要求。

2 环境检测领域能力验证的统计方法

能力验证的数据统计一般包括以下内容:①确定指定值;②计算能力统计量;③评价能力;④在某些情况下需预先确定被测样品的均匀性和稳定性。

2.1 指定值及其不确定度的确定

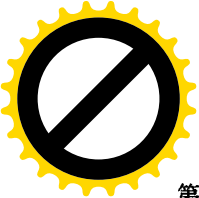
指定值的确定方法有以下 5 种:配方法、有证参照值、参照值、专家实验室的公议值、参加者的公议值^[4]。

在化学分析中,配方法得出的指定值的不确定度通常与质量和体积有关,要求所有误差来源均已被识别,配制过程精确,各成分之间混合均匀且无化学反应。

环境检测领域的能力验证有时也采用有证标准样品(CRM)的标准值作为指定值,其不确定度由标准样品证书提供,国家或省级环境监测站开展能力验证或能力比对活动常采用该方法。

参照值是用标准样品作为检测样品,由实验室在重复性条件下与 CRM 分别测试,参照 CRM 校准得到的检测样品指定值。该方法得到的指定值可溯源到 CRM,其不确定度可由 CRM 的不确定度合成,同时还能降低成本。

将专家实验室的公议值作为指定值时(设有 p 个专家实验室),其不确定度的计算需要由专家实验室报告标准不确定度。若专家实验室未报告不确定度 u_i ,或不确定度未被独立确认(如由实验室认可机构确认),则参照参加者公议值的不确定度计算方法。该方法的局限性在于专家实验室可能存在未知的偏倚及报出的不确定度不可靠。专家实验室公议值不确定度的计算公式如下:



$$u_x = \frac{1.25}{p} \times \sqrt{\sum_{i=1}^p u_i^2} \quad (1)$$

以参加实验室的公议值作为指定值,是目前环境检测领域能力验证确定指定值最常用的方法。通常采用稳健均值或中位值作为指定值,有时也以去掉离群值之后的算术均值作为指定值。若采用稳健均值作为指定值,则其不确定度计算公式如下(设有 p 个参加实验室,稳健标准差为 s^*):

$$u_x = \frac{1.25 \times s^*}{\sqrt{p}} \quad (2)$$

ISO 标准和 CNAS 有关能力验证的规范中还没有对中位值不确定度的相关描述,当能力验证采用中位值作为指定值时,可参考文献[5]计算不确定度。当数据量 >20 时,对于95%的置信概率,根据公式(3),将 A 值取整(一般只进不舍)后,中位值往两边各取 A 个数所得的两个测定值即为中位值的不确定度限^[5]。

$$A = 1.96 \times \frac{\sqrt{p}}{2} \quad (3)$$

2.2 能力评定标准差

能力评定标准差的确定方法有5种:由规定值确定、由经验预期值确定、由一般模型确定、由精密度实验结果确定、由一轮能力验证计划所得数据确定^[4]。环境检测领域能力验证大多为同步参加计划,采用的检测样品为批量制备样品,通常以最后一种方法确定能力评定标准差。以稳健统计的中位值和稳健平均值作为指定值时,其对应的能力评定标准差为标准化四分位距和稳健标准偏差。国家或省级环境监测站自行组织开展能力验证计划或能力比对时,常采用标准样品的标准不确定度作为能力评定标准差。

2.3 能力评价

定量检测类能力验证计划通过计算性能统计量开展实验室能力评价。性能统计量包括偏差、百分相对差、秩与秩百分数、 z 比分数、 E_n 值、 z' 值、 ζ 值、 E_s 值等^[4],其中最常用的方法为 z 比分数法和 E_n 法。

z 值的计算公式如下:

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (4)$$

式中: x 为参加者的检测结果; X 为指定值; σ 为能力评定标准差。

使用 z 比分数法判断实验室结果是否满意的

标准如下:当 $|z| \leq 2$ 时,结果满意;当 $2 < |z| < 3$ 时,结果有问题;当 $|z| \geq 3$ 时,结果不满意。

E_n 值的计算公式如下:

$$E_n = \frac{x_{\text{lab}} - x_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (5)$$

式中: x_{lab} 为参加者的检测结果; x_{ref} 为被测物品的参考值; U_{lab} 为参加者检测结果的扩展不确定度; U_{ref} 为参考值的扩展不确定度。

使用 E_n 法判断实验室结果是否满意的标准如下:当 $|E_n| \leq 1$ 时,结果满意;当 $|E_n| > 1$ 时,结果不满意。

当能力验证样品指定值的不确定度不可忽略时,可以采用 z' 值计算性能统计量,多见于检测样品的均匀性和稳定性不能满足相应的判定要求时对实验室能力的评价。如土壤等环境基体类检测能力验证计划,有时检测样品的不均匀可能对能力评定标准差的估计不能忽略,此时应增加样品量和测定次数,并要求参加者报告每份样品的测试结果,按照下式计算能力评定标准差:

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\hat{\sigma}_1^2 + S_s^2} \quad (6)$$

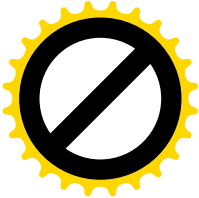
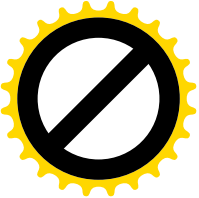
式中: S_s 为样品间标准差; $\hat{\sigma}_1$ 为样本不含异质成分时的能力评定标准差。

国际标准对能力验证统计方法的选用没有统一规定,各个行业可根据自身的要求及能力验证实施的目的,选择相应的统计方法和结果评价方法。环境检测领域化学分析方面的能力验证计划一般采用参加者结果的中位值或稳健均值作为指定值,采用标准化四分位距或稳健标准偏差作为能力评定标准差,以 z 比分数法评价参加者的能力。若考虑参加者的不确定度,或当样品不能批量制备时,则可采用 E_n 法评定参加者的能力。

3 国内外 PTP 采用的数据处理方法

对于定量检测的能力验证计划,在样品稳定性和均匀性满足要求的情况下,不同的数据处理方法和评价方法可能产生不同的评价结果,尤其是对于检测结果处于临界值附近的实验室。

国际上比较知名的 PTP 有英国分析实验能力验证公司(FAPAS)、英国政府化学家实验室(LGC)、澳大利亚能力验证机构(PTA)、我国香港特别行政区政府化验所(HKGL)等。国内环境检测领域的 PTP 有环境保护部标准样品研究所



(IERM)、北京中实国金国际实验室能力验证研究中心(NIL)等。国内外环境检测领域主要的 PTP 所采用的数据处理方法见表 1^[6-9]。

表 1 国内外 PTP 采用的数据处理方法^[6-9]
Table 1 The data process method of PTP from home and abroad^[6-9]

PTP	指定值	变动性度量	能力评定	依据
FAPAS	稳健均值	Horwitz 经验模型	z 比分数	ISO 17043:2010
LGC	中位值	$S = 1.483 \times \text{MAD}^{①}$	z 比分数或 z' 比分数 ^②	ISO 13528
PTA	中位值	标准化四分位距	z 比分数	ISO 17043:2010
HKGL	稳健均值	Horwitz 经验模型	z 比分数	
NIL	稳健均值(迭代)	稳健 s (迭代)	z 比分数	ISO 17043:2010
IERM	中位值	NIQR	z 比分数	ISO 17043:2010
	稳健均值(迭代)	稳健 s (迭代)	z 比分数	ISO 17043:2010

①MAD 为绝对偏差(测定值与中位值之差)的中位值;② z' 比分数在计算时考虑了指定值的不确定度。

FAPAS 在对能力验证数据统计分析前,先将无效数据剔除,如比多数结果大 10 倍、100 倍或 1 000 倍的数据,被认为是报告错误造成。无效数据虽不参与统计分析,但仍参加评价。LGC 在数据统计过程中,将中位值 $\pm 5S$ 以外的数据作为离群值剔除,对其余数据重新统计,能力评定时对剔除的数据仍计算 z 比分数(或 z' 比分数)。

4 环境检测领域能力验证的发展趋势

(1)能力验证的种类和数量需求越来越多,对实验室质量管理的支撑作用越来越强。目前,环境检测领域能力验证开展项目最多的是水中各类常规污染物的检测,土壤和其他环境基体或介质类的能力验证相对较少,而环境保护工作的拓展使实验室对此类能力验证计划的需求越来越多。随着环境监测工作的发展,管理部门对其检测实验室提出了更高的要求,国家和省级环境监测站也组织了各类能力验证和能力比对计划,以考察分析实验室的能力,实现对环境监测实验室质量的有效管理和监督。

(2)能力验证方法学的研究越来越受重视。能力验证的数据处理方式尤其是统计学方法的选择,对实验室的能力评价具有直接影响。合适的数据处理方法既能反映实验室的实际检测水平,又能兼顾各方利益。近年来,有关此类问题的研究呈上升趋势,将为今后能力验证评价工作的发展及相关文件的制修订提供相应的研究基础。

(3)能力验证国际互认的发展趋势。中国合格评定国家认可制度已经融入国际互认体系,并在

其中占据重要地位。能力验证是维持国际互认的基础,2008 年国际实验室合作组织(ILAC)已通过决议,将 PTP 认可纳入国际互认协议。我国的能力验证工作虽然开展时间尚短,但从 2001 年就开始了 PTP 认可工作,在国际规则制定和国际互认中赢得了话语权,有利于我国的 PTP 计划走出国门及 PTP 自身的发展。

[参考文献]

[1] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS - CL03:2010 能力验证提供者认可准则[M]. 北京:中国合格评定国家认可委员会,2010.

[2] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS - RI02:2010 能力验证规则[M]. 北京:中国合格评定国家认可委员会,2010.

[3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS - GL02:2006 能力验证结果的统计处理和能力评价指南[M]. 北京:中国合格评定国家认可委员会,2006.

[4] ISO. ISO 13528:2005 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法[S]. Geneva:ISO,2005.

[5] 韩永志. 统计学在理化检验中的应用 第三讲 平均值、中位值及其不确定度[J]. 理化检验(化学分册),1999,35(11):525-526.

[6] FAPAS. The food and environment research agency protocol for proficiency testing schemes[EB/OL]. [2014-02-17]. <http://fapas.com>.

[7] LGC. General protocol proficiency testing schemes[EB/OL]. [2014-02-18]. <http://www.lgcpt.com>.

[8] PTA. Guide to proficiency testing Australia[EB/OL]. [2014-03-01]. <http://www.pta.asn.au>.

[9] HKGL. Heavy metals in crustacean seafood proficiency testing final report[EB/OL]. [2014-03-02]. <http://www.govtlab.gov.hk/g/texchange/GLHK1002.pdf>.