

浅谈能力验证的评价分析

石 倩

河北中为环境监测有限公司 河北 宁晋 055550

摘要：随着检验检测机构的迅速发展，检验检测机构对实验室的质量控制不能忽视，而能力验证是检验检测机构外部质量控制中的一种方式，也是评价检验检测机构检测技术能力的一项重要依据，也是监控检验检测机构能力的重要方法，文章以总氮的能力验证为例，探讨能力验证的评价方式以及参加能力验证的组织策划全流程，而总氮是水质日常监测的重要指标，水中总氮的测定是国家标准、地方标准中必测的项目，也是机构监测频率高的项目。通过参加京津冀三地检验检测机构能力验证活动，进一步总结经验，提高机构检测水平。

关键词：能力验证、总氮、Z比分数

1 能力验证的概况及评价方法

1.1 能力验证的概况

能力验证是按照预先确定的准则，采用检验检测机构间比对的方式，来评价参加者能力的活动。当量值溯源难以实现或无法实现时，可利用能力验证来表明测量结果的可信性。对于检验检测机构而言，参加能力验证活动是衡量与其他机构检测结果的一致性，识别自身存在的问题最重要的技术手段之一，是检验检测机构最有效的外部质量控制方法，是判断和监控检验检测机构检测能力的有效手段，是检验检测机构认可评审技术的重要补充。通过参加能力验证活动有利于提高检验检测机构的检测能力，为检验检测机构提供一个评估和证明其检验检测数据、结果可靠性的客观手段。参加能力验证得到满意结果，对提升检验检测机构市场竞争力、增强客户的信任度，具有明显的作用^[1]。

1.2 能力验证的评价方法

能力验证的含义极为广泛，统计评价是能力验证计划的重要环节，不同的统计方法和评价方式，最终得到的检验检测机构能力评定结果也会存在差异。而统计方法和评价方式主要由能力验证目的、数据分布情况、离群比例、测试方法特性、经验参考值等因素决定^[4]。因此要根据实际情况选择合适的统计方法和评价方式来进行能力验证结果最后的评判。

目前能力验证计划主要参照《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》GB/T 28043-2019进行统计和评价，用到的统计方法为稳健统计方法。稳健统计方法（算法A、算法S、Q方法/Hampel估计量）可用于描述一组正态分布结果的中心部分，但不要求识别离群值，在后续分析中也无需剔除。也可以使用中位数、中位绝对值离差（MADe）和标准化四分位距作为简单估计量。不

管用什么方法统计的数据首先要符合正态分布。而实验室较为常用的是定性能力验证和定量能力验证，它们的评价方式也是不同的。定性能力验证的评价方式与其性质和要求有关，不同的专业和行业有不同的评价要求和评价形式。通常只需要根据参加者的检测结果与指定值是否准确一致，即可给出合格或不合格、满意或不满意的能力评价。定量能力验证结果是通常需要转化为能力统计量，以便进行解释和与其他确定的目标做比较。其目的是依据能力评价标准来度量与指定值的偏离^[2]。

能力验证的统计方法有偏差或百分相对差、Z比分数和En值。而最常用的是Z比分数，它是利用参加者的结果与指定值的差值，再与能力评定标准差相除而得。根据Z比分数的大小来判断结果的满意情况。

本文以2023年河北中为环境监测有限公司参加京津冀三地检验检测机构水中总氮的测定能力验证活动作为实例来分析能力验证的评价。众所周知总氮是水体中各种形态无机氮和有机氮的总称，水体中总氮的含量增加，会造成生物和微生物的大量繁殖，导致水体富营养化，因此水中总氮是衡量水体质量的重要基础指标之一，准确快速地测定水体中总氮的含量对环境监测具有重大意义^[3]。

2 实验部分

2.1 能力验证样品

2023年6月参加京津冀三地检验检测机构能力验证活动，由天津市产品质量监督检测技术研究院组织实施“水中总氮能力验证”，7月份发放准备样品和作业指导书，8月下旬完成全部数据统计分析工作。能力验证样品为20ml安瓿瓶装浓样，其中含有总氮被测组分，介质为纯水。每个检测机构提供1支检测浓样，样品编号为TJA23-503，样品均应、稳定性良好。

2.2 实验要求

按照作业指导书要求,本次计划为水中总氮的含量的检测,建议参加实验室采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法、连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法或等效方法完成样品测定,参加实验室将检测浓样按以下规定方法稀释后按照日常检测程序重复测定2次。

具体稀释方法如下:临分析前小心打开安瓿瓶,用10ml干燥洁净移液管准确移取10ml浓样至250ml容量瓶中,用纯水稀释定容至刻度,摇匀后进行检测分析。

2.3 实验方法

本次能力验证采用的监测方法为《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》HJ 636-2012。

2.4 方法原理

在120~124℃下,碱性过硫酸钾溶液是样品中含氮化合物的氮转化为硝酸盐,采样紫外分光光度法于波长220nm和275nm处,分别测定吸光度 A_{220} 和 A_{275} ,按公式 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 计算校正吸光度A,总氮含量与校正吸光度A成正比。

2.5 实验仪器与试剂

实验室选用仪器为U5000紫外可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司)和YXQ-50A立式压力蒸汽灭菌锅(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)。

硝酸钾标准溶液(编号20220829,标准值100mg/L),北京北方伟业计量技术研究院;

总氮标准样品(编号203281,标准值1.52±0.1mg/L),生态环境部环境发展中心标准样品研究所;过硫酸钾(规格:AR250g)默克化工技术上海有限公司;氢氧化钠(规格:GR500g)天津大茂化学试剂有限公司,盐酸(规格:GR500ml)天津科密欧化学试剂有限公司。

试剂制备:

碱性过硫酸钾溶液:称取40.0g过硫酸钾溶于600ml水中(可置于50℃水浴中加热至全部溶解);另称取15.0g氢氧化钠溶于300ml水中。待氢氧化钠溶液温度冷却至室温后,混合两种溶液定容至1000 ml,存放于聚乙烯瓶中,可保存一周。

硝酸钾标准使用液:量取10.00ml硝酸钾标准溶液至100ml容量瓶中,用水稀释至标线,混匀,临用现配。

盐酸溶液:取1份浓盐酸缓慢倒入9份水中,用玻璃棒搅匀,备用。

实验用水为娃哈哈纯净水代替方法要求的无氨水。

3 实验结果与分析

3.1 标准曲线绘制:分别量取0.00、0.20、0.50、1.00、3.00和7.00ml硝酸钾标准使用液于25ml具塞磨口

玻璃比色管中,其对应的总氮(以N计)含量分别为0.00、2.00、5.00、10.0、30.0和70.0μg。加水稀释至10.00ml,再加入5.00ml碱性过硫酸钾溶液,塞紧管塞,用纱布和线绳扎紧管塞,以防弹出。将比色管置于高压蒸汽灭菌器中,加热至顶压阀吹气,关闭,继续加热至120℃开始计时,保持温度在120~124℃之间30 min。自然冷却、开阀放气,移去外盖,取出比色管冷却至室温,按住管塞将比色管中的液体颠倒混匀2~3次。

注1:若比色管在消解过程中出现管口或管塞破裂,应重新取样分析。

每个比色管分别加入1.0ml盐酸溶液,用水稀释至25ml标线,盖塞混匀。使用10mm石英比色皿,在紫外分光光度计上,以水作参比,分别于波长220nm和275nm处测定吸光度。零浓度的校正吸光度 A_b 、其他标准系列的校正吸光度 A_s 及其差值 A_r 。以总氮(以N计)含量(μg)为横坐标,对应的A值为纵坐标,绘制校准曲线。见表1

$$A_b = A_{b220} - 2A_{b275}$$

$$A_s = A_{s220} - 2A_{s275}$$

$$A_r = A_s - A_b$$

式中: A_b ——零浓度(空白)溶液的校正吸光度;
 A_{b220} ——零浓度(空白)溶液于波长220 nm处的吸光度;
 A_{b275} ——零浓度(空白)溶液于波长275 nm处的吸光度;
 A_s ——标准溶液的校正吸光度;
 A_{s220} ——标准溶液于波长220 nm处的吸光度;
 A_{s275} ——标准溶液于波长275 nm处的吸光度;
 A_r ——标准溶液校正吸光度与零浓度(空白)溶液校正吸光度的差。

表1 总氮校准曲线的测定

管号	0	1	2	3	4	5
总氮含量(μg)	0.00	2.00	5.00	10.0	30.0	70.0
A_{220}	0.026	0.037	0.069	0.112	0.306	0.674
A_{275}	0.004	0.005	0.005	0.004	0.008	0.006
$A_{220} - 2A_{275}$	0.018	0.027	0.058	0.104	0.290	0.663
A_b	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
$A_s - A_b$	0.000	0.009	0.040	0.086	0.272	0.645
回归方程	$y = 0.0093x - 0.0058, r = 0.9998$					

3.2 样品的测定

量取10ml试样于25ml具塞磨口玻璃比色管中,按标准曲线绘制步骤3.1进行测定

3.3 结果计算

将测定样品校正吸光度和空白试验校正吸光度差值 A_r ,按下式计算得到总氮样品的测定结果

$$C = (A_r - a) * f / b / V$$

式中:C——样品总氮的质量浓度mg/L

A_r ——试样的校正吸光度与空白试验的校正吸光度的差值;

a——校准曲线的截距;

b——校准曲线的斜率

V——试样体积ml;

f——稀释倍数

3.4 测定结果

根据总氮校准曲线的回归方程和试样的吸光度,按3.3中公式进行数据处理,得到试样的测定结果,质控样的数据处理过程与试样的相同,检测结果见表2。

表2 总氮试样和质控样的测定结果

试剂空白	取样体积	总氮试样				总氮质控样			
		吸光度	测定值mg/L	平均值mg/L	考核结果	吸光度	测定值mg/L	标准值mg/L	检测结果
0.018	10.0	0.149	1.66	1.68	合格	0.133	1.49	1.52±0.10	符合
0.019	10.0	0.151	1.69						

由表2可以看出总氮质控样的测定值在标准值允许的误差范围之内,测定结果可靠,因而盲样的测定的平均值是可靠的。

3.5 结果判定

此次能力验证以试样的平均值作为测定结果上报后,经过专家认真分析和评审,实施单位依据CNAS/GL02:2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》,采用Z比分数法进行结果的统计和评价,以稳健平均值作为指定值,以稳健标准差作为能力评定的标准差计算Z比分数值。以此对试样的测定结果进行评价。 $|Z| \leq 2$ 为满意结果, $2 < |Z| < 3$ 为结果有问题, $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。 $Z = (X-M)/IQR$ 。式中X为各实验室测定结果;M为稳健平均值;IQR为稳健标准差。相关数据见表3,同时公布了考核结果,能力验证顺利通过。

表3 能力验证结果通知单

检测项目	浓度单位	检测结果	稳健平均值	稳健标准差	实验室间Z比分数
总氮	mg/L	1.68	1.60	0.0593	1.35

4 结论

参加本次能力验证河北省共有380家,376家实验室在规定的时间内报过来检测结果,308家机构结果满意。满意率达到81.9%。此次总氮的能力验证取得了满意结果。满意的能力验证结果不仅可以作为检验检测机构持续保持技术能力的依据,还能提高检验检测机构的检测能力和水平。

5 建议

能顺利通过能力验证对机构意义重大,因此要注意人员、仪器设备、实验材料、检测过程、环境等五个方面的实验结果产生的影响。

人员方面:检测人员的技术能力、检验经验和工作态度对最终的检测结果有很大影响。人员作为整个检测过程的主体,是最应该引起关注的重点,机构应该重视关键人员的能力确认,以及人员的培训和监督,确保人员的能力能够满足工作需要^[4]。

仪器设备方面:要保证仪器设备运行良好,切实做好计量检定、计量结果确认、期间核查、仪器维护保养等确保能够真实掌握仪器状态。如水中总氮在检测过程中,压力锅的压力值是否满足消解要求,消解时间是否满足,紫外分光光度计在特定波长下的稳定程度也应引起重视。

实验材料方面:检测过程中所用到的试剂纯度、实验用水、标准物质、实验器皿等材料对数据的准确性也有很大的影响。如水中总氮检测所用到的过硫酸钾、氢氧化钠等试剂,部分普通的试剂或者开封时间较长的试剂无法保证该标准中对空白吸光度值(应小于0.030)的要求。实验过程中所用到的实验用水等也应引起实验人员的注意,如测定水中总氮方法要求使用无氨水。同时还要保证实验过程中所用到的玻璃器皿无污染,按照标准要求进行清洗也是包装实验结果准确性的一个重要环节。同时好药确保所购置的标准物质和质控样品的可溯源性^[5]。

检测过程方面:在考核前要选择适宜的标准方法,按照标准方法中所要求的方法步骤进行检测时成功的基础,尤其要注意标准方法中的细节。要按照作业指导书的规定对能力验证样品取液和稀释,按照标准方法要求对能力验证样品进行定容、配制标准溶液。

环境方面:要注意实验环境是否对样品存在干扰现象的影响。如在分析水中总氮、氨氮实验应在无氨的实验室进行。

参考文献

- [1]王佳.质量控制图在环境监测中的应用研究[J].环境与发展,2023,35(4):154-155.
- [2]李丽.质量控制图在环境监测中的应用与实践[J].中国环境监测,2022,38(2):147-148.
- [3]张宁.质量控制图在环境监测中的实践与意义[J].环境保护与循环经济,2021,41(12):134-135.
- [4]王红梅.质量控制图在环境监测中的运用[J].中国环境监测,2020,36(6):187-188.
- [5]马丽.质量控制图在环境监测中的应用分析[J].环境与发展,2019,31(7):167-168.