海洋检测能力验证结果的评价与测定值偏离的原因初探——以海洋沉积物中镉检测结果为例

李　军, 宋金明

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 以海洋沉积物中镉检测结果为例分析报道了近期对我国 56 个海洋行业监测检测实验室参加的能力验证结果进行了评价, 并对测定结果异常进行了原因分析, 这对能力验证活动组织者和参加者完善能力验证方式及实际检测提供帮助。此次能力验证的结果表明, 提供海洋沉积物中 Cd 测定有效检测数据的 55 个实验室, 其中满意、可疑以及不满意的实验室数目分别为 42、11 和 2 个, 分别占总数的 76.4%、20.0%和 3.6%; 测定结果达不到要求的原因主要来自于技术人员的操作水平和对样品制备及设备的把控能力, 对检测技术人员系统地训练和培训是提升实验室检测准确度的关键。

关键词: 能力验证; 稳健统计; 原因分析; 海洋沉积物

中图分类号: O212.6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2016)12-0008-05

doi: 10.11759/hykx20160304002

能力验证(Proficiency testing)是为确定实验室某些特定检测或测量的能力, 以及监控实验室的持续检测能力而进行的实验室间比对, 是目前国际上广泛采用的评价实验室检测/校准能力的手段和方法[1]。参加能力验证是对通过资质认定(计量认证)的实验室的一个基本要求[2-3]。中国合格评定国家认可委员会于 2010 年组织专家编写了最新的《能力验证规则》[4], 旨在规范实验室能力验证活动, 提高实验室能力验证活动的有效性, 促进我国实验室能力验证工作规范有序开展。对于参加能力验证活动的实验室, 可以根据能力验证评价结果对实验室的质量管理要素如检测标准(方法)的确认、检测设备、人员技术能力、质量控制情况等进行分析, 提高自身的质量体系管理水平。

近年来, 我国海洋科技界组织开展了几次行业内的能力验证活动, 样品涉及海水、海洋生物体、海洋沉积物、浮游动物等, 对规范海洋行业实验室的标准化运行, 提高我国海洋监/检测实验室的技术水平, 提升海洋监/检测人员业务水平和确保海洋监测、检测数据质量等, 都发挥了重要的作用[5]。本文以海洋沉积物中镉(Cd)检测结果为例对近期进行的能力验证结果进行评价, 并针对测定结果异常进行原因分析, 以期对组织者和参加者完善能力验证方式及提升检测能力提供帮助。

1　能力验证基本情况

1.1　能力验证活动的运作[3]

参加本次能力验证活动的实验室共 56 个, 每个实验室分配一个实验室代码并发放 1 份海洋沉积物能力验证样品和 1 份作业指导书, 要求各参加实验室在 10 个工作日内完成检测并按照要求提交检测结果, 每个实验室提交 2 个平行检测结果, 取平均值进行统计分析和结果评价。

1.2　能力验证检测项目和样品

本次能力验证的检测项目为海洋沉积物中镉(Cd)含量测定, 所使用的样品为海洋沉积物标准样品, 由具有生产海洋沉积物国家标准物质资质和能力的国家海洋局第二海洋研究所生产并定值, 样品的均匀性与稳定性都经过验证。标准物质证书给出的标准值为 0.28(质量分数, 10^{-6}), 不确定度为 0.03。

1.3　能力验证检测方法[6-7]

作业指导书中给出 2 种检测方法, 任选其一。

收稿日期: 2016-03-04; 修回日期: 2016-05-25

基金项目: 中国科学院重大仪器功能开发技术创新项目

[Foundation: Innovation project of major instrument function development of Chinese Academy of Sciences]

作者简介: 李军(1971-), 男, 山东临沭人, 硕士, 高级工程师, 实验室资质认定国家级注册评审员, 主要从事色谱分析和实验室资质认定管理方面研究, E-mail: benjaminli@qdio.ac.cn

(1)GB17378.5-2007, 《海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析》8.1 无火焰原子吸收分光光度法; 或者, (2)HY/T147.2-2013, 《海洋监测技术规程 第 2 部分: 沉积物》6 电感耦合等离子体质谱法。

其中海洋沉积物样品, 前处理采用全溶消解法。

1.4 能力验证结果统计[8]

根据《能力验证结果的统计处理和结果评价指南》, 本次能力验证结果统计采用目前世界上广泛使用的稳健统计技术(Robust statistical technique)进行统计分析, 对各实验室提交的检测结果(X)计算以下 7 个统计量: 结果总数(N)、中位值(median)、标准化四分位间距(Norm IQR)、稳健变异系数(robust CV)、最小值(X_{min})、最大值(X_{max})、极差(range)。根据以上统计量计算稳健 Z 比分数: $Z = (X - median)/Norm\ IQR$, 并依据 Z 比分数评价各参加实验室的检测能力。

1.5 结果评价[8]

根据统计结果评价每个实验室的检测能力, 评价标准为: $|Z| \leqslant 2$ 为满意结果, $2<|Z|<3$ 为有问题或可疑结果, $|Z| \geqslant 3$ 为不满意或离群结果。

2 结果及分析

2.1 能力验证样品测定结果和统计量

参加本次能力验证活动的 56 个实验室, 全部持有国家认监委颁发的实验室资质认定(计量认证)证书, 其中 55 个实验室在规定的实验周期内提交了海洋沉积物中 Cd 含量测定的有效检测数据(1 个实验室未按时提交结果)。根据规定, 未能在规定的时间内提供有效检测数据的实验室, 其结果被判定为不满意。对实验室提交的有效检测数据进行稳健统计分析, 计算 7 个统计量和稳健 Z 比分数, 各实验室的测定结果和稳健统计分析结果见表 1(其中未提交检测结果的实验室, 代码为 45, 未在表中列出)。

2.2 实验室检测能力评价结果

根据稳健 Z 比分数和 1.5 部分的评价标准来评价各参加实验室的检测能力, 本次能力验证活动总体检测能力评价结果见表 2。

表 1 海洋沉积物中 Cd 含量测定能力验证稳健统计分析结果

Tab. 1 Proficiency testing results of Cd detection in marine sediments analyzed by robust statistical techniques

实验室代码	测定值(10^{-6})	Z 比分数	实验室代码	测定值(10^{-6})	Z 比分数
1	0.279	0.00	23	0.286	2.10
2	0.280	0.30	24	0.280	0.30
3	0.282	0.90	25	0.277	–0.60
4	0.279	0.00	26	0.278	–0.30
5	0.287	2.40	27	0.280	0.30
6	0.279	0.00	28	0.275	–1.20
7	0.278	–0.30	29	0.285	1.80
8	0.280	0.30	30	0.280	0.30
9	0.270	–2.70	31	0.278	–0.30
10	0.271	–2.40	32	0.279	0.00
11	0.280	0.30	33	0.278	–0.30
12	0.270	–2.70	34	0.279	0.00
13	0.270	–2.70	35	0.275	–1.20
14	0.270	–2.70	36	0.280	0.30
15	0.281	0.60	37	0.276	–0.90
16	0.283	1.20	38	0.280	0.30
17	0.275	–1.20	39	0.270	–2.70
18	0.280	0.30	40	0.270	–2.70
19	0.281	0.60	41	0.273	–1.80
20	0.270	–2.70	42	0.277	–0.60
21	0.280	0.30	43	0.280	0.30
22	0.279	0.00	44	0.280	0.30

续表

实验室代码	测定值(10^{-6})	Z 比分数	实验室代码	测定值(10^{-6})	Z 比分数
46	0.283	1.20	55	0.280	0.30
47	0.282	0.90	56	0.290	3.30
48	0.279	0.00	N	55	
49	0.284	1.50	median	0.279	
50	0.240	–11.69	NormIQR	0.003336	
51	0.280	0.30	robust CV(%)	1.20	
52	0.280	0.30	X_{min}	0.240	
53	0.280	0.30	X_{max}	0.290	
54	0.270	–2.70	range	0.050	

表 2　本次能力验证活动实验室检测能力评价结果
Tab. 2　Evaluation results of proficiency testing of laboratory detection ability

结果总数	满意结果		有问题结果		不满意结果	
	结果数	满意率	结果数	可疑率	结果数	不满意率
55	42	76.4%	11	20.0%	2	3.6%

从表 2 中可以看出，对于海洋沉积物中 Cd 测定能力验证项目，提供有效检测数据的实验室共 55 个，其中满意、可疑以及不满意的实验室数目分别为 42、11 和 2 个，占实验室总数的百分比分别为 76.4%、20.0%和 3.6%。由这些数据可以看出，参加能力验证的大多数实验室都具有很好的检测能力。

有问题或结果可疑和不满意或结果离群的实验室代码汇总见表 3。其中，代码为 5、9、10、12、13、14、20、23、39、40、54 的实验室被评价为检测能力有问题或能力可疑，即 $2<|Z|>3$；代码为 50、56 的实验室被评价为检测能力不满意，即$|Z|\geqslant 3$。

表 3　本次能力验证有问题和不满意实验室代码
Tab. 3　Codes of laboratories whose proficiency testing results were suspicious or unsatisfactory

验证项目	有问题或结果可疑	不满意或结果离群
海洋沉积物中 Cd	5、9、10、12、13、14、20、23、39、40、54	50、56

2.3　评价结果与标准值的比较分析

本次能力验证采用国家海洋局第二海洋研究所提供的赋值标准样品，标准值为 0.28(质量分数，10^{-6})，不确定度为 0.03。对照稳健统计分析的结果发现，在 13 个存在问题结果(即$|Z|>2$)的实验室中，仅有代码为 50 的实验室的检测结果超出标准值的不确定度范围(表 4)。其他 12 个实验室的检测结果尽管被评价为有问题或不满意，但其检测结果仍然符合标准值允许的偏差范围之内，即符合资质认定(计量认证)所依据的标准和规范的要求，这些检测结果也应被评为满意。这种结果与稳健统计分析的评价结果不一致，给实验室最终能力评价带来一定的困扰。

表 4　$|Z|>2$ 的实验室检测结果与证书给出的标准值比较
Tab. 4　Comparison of assigned value and testing results for laboratories with $|Z|>2$

实验室代码	检测结果 ($\times10^{-6}$)	标准值与不确定度 ($\times10^{-6}$)
5	0.287	
9	0.270	
10	0.271	
12	0.270	
13	0.270	
14	0.270	
20	0.270	0.28±0.03
23	0.286	
39	0.270	
40	0.270	
*50	0.240	
54	0.270	
56	0.290	

注: *表示该实验室的检测结果超出标准值的不确定度范围

2.4　检测结果分散性分析

分析表 1 中各参加实验室的检测结果发现，本次检测结果高度集中于中位值(0.279)附近，分散性较小，极差(range)和稳健变异系数(robust CV)分别

仅为 0.050 和 1.20%，远远小于本次能力验证活动其他验证项目的极差和稳健变异系数(表 5)。这表明部分实验室提交的 Cd 检测结果存在“修正”向标准值靠拢的可能性，从而导致结果高度集中，分散性小。造成这种情况出现的原因很可能与本次能力验证活动使用的海洋沉积物标准样品过于为实验室所熟悉有关，实验室通过检测部分重金属指标而发现验证样品的真实“身份”，通过查阅标准物质证书中的标准值，修正实验室的检测结果更接近于标准值，因而导致检测结果过于集中。

表 5　本次能力验证活动 3 个验证项目的极差和稳健变异系数比较

Tab. 5　Comparison of range and robust CV for three proficiency test items

验证项目	极差	稳健变异系数(%)
海洋沉积物 Cd	0.050	1.20
海洋生物体 Cr	0.450	5.60
海洋生物体 As	6.30	7.77

2.5　结果评价异常的原因分析讨论

1) 本次能力验证活动采用的验证样品来自具有生产海洋沉积物国家标准物质资质和能力的国家海洋局第二海洋研究所，样品的均匀性和稳定性经过验证均符合要求，因此出现不满意结果的原因不应归咎于样品的均与性和稳定性。

2) 本次能力验证活动作业指导书给出样品前处理需采用全溶消解法，由于部分实验室原始记录未明确记录前处理过程和方法，存在部分实验室未严格按照全溶消解法的过程进行样品前处理的可能，导致结果出现问题。

3) 本次能力验证活动使用的海洋沉积物样品是各参加实验室平时检测工作中普遍作为质控样使用的标准物质，这导致相当部分实验室通过检测部分重金属指标而发现验证样品的真实“身份”，通过查阅标准物质证书中的标准值，修正实验室的检测结果更接近于标准值，因此导致检测结果高度集中于中位值(0.279)附近，造成本次能力验证活动的结果评价一定程度上失真，不能真实反应各参加实验室的客观检测能力，出现结果评价异常。

4) 目前，海洋行业各检测实验室都配备了先进的检测设备，硬件方面差别不大，但技术能力和水平参差不齐，在技术能力较差的实验室，检测结果的精密度和准确度与能力验证活动组织者的期望值有一定的差距，这也可能导致出现结果评价异常的现象。

5) 个别实验室，特别是 Z 比分数严重偏低或者严重偏高的实验室，与其他参加实验室相比，其检测结果明显存在很强的偶然性，可能与实验室检测分析过程中出现操作失误有关，导致结果评价出现问题。

6) 保密性存在一定的问题，本次能力验证作业指导书要求各实验室独立完成检测，不能互相串通，然而在实际验证活动过程中，同一个区域的实验室，甚至不同区域的实验室都存在相互交流和沟通的可能性，以致不能提交真正独立的检测数据，导致实验室结果评价出现异常甚至是错误的现象。

总而言之，由于一系列不确定因素，部分实验室提交的检测数据可能失真，导致能力验证活动的评价结果不能真实反应实验室的检测能力，部分实验室的检测结果符合标准规范允许的偏差范围，用稳健统计分析评价时却因为偏离中位值而被评价为有问题或不满意，出现评价异常。

3　结论

本次由通过国家资质认定(计量认证)的海洋行业监测检测实验室参加的能力验证活动，大部分实验室提交的检测结果较好，表现出较高的检测水平，检测能力评价为满意，说明这些实验室通过资质认定后继续维持了良好的检测能力，这些实验室出具的检测数据是可靠的和公正的。然而，由于活动中的一些不确定因素，使得检测结果符合标准规范允许的偏差范围的部分实验室，被评价为有问题或不满意，出现评价异常。针对这种情况，建议组织者以后进行能力验证活动时采用实验室不熟悉的且与常用标准物质含量不同的标准物质作为验证样品，同时采取措施鼓励参加实验室自愿提交真实独立的检测数据，避免串通现象。同时，实验室通过参加能力验证活动，发现与其他实验室在检测能力方面存在的差距，从实验室的质量管理要素如检测标准(方法)的确认、检测设备、人员技术能力、质量控制情况等进行全面分析，积极采取纠正措施，加强实验室管理和质量控制，提升并保持检测能力。

参考文献:

[1] 夏铮铮，刘卓慧. 实验室认可与管理基础知识[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003.
Xia Zhengzheng, Liu Zhuohui. Basic knowledge of

laboratory accreditation and management[M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2003.
[2] ISO/IEC 17025: 2005, General requirements for the laboratory Accreditation[S].
[3] 中国国家标准化管理委员会. GB/T27043-2012, 合格评定能力验证的通用要求[S].
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T27043-2012, Conformity assessment—General requirements for proficiency testing[S].
[4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-RL02-2010, 能力验证规则[S].
China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS-RL02-2010, Rules for proficiency testing[S].
[5] 李军, 宋金明. 稳健统计和 Grubbs 检验法在实验室间能力验证结果分析中的应用—以海洋生物体中总汞测定结果为例[J]. 海洋科学, 2014, 38(2): 29-33.
Li Jun, Song Jinming. Application of robust statistical technique and Grubbs test method in inter-laboratory proficiency testing of data analyzing—Measurement of total Hg content in marine organisms as an example[J]. Marine Sciences, 2014, 38(2): 29-33.
[6] 中国国家标准化管理委员会. GB17378.5-2007, 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析[S].
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB17378.5-2007, The specification for marine monitoring—Part 5: Sediment analysis[S].
[7] 国家海洋局. HY/T 147.2-2013, 海洋监测技术规程 第 2 部分: 沉积物[S].
State Oceanic Administration. HY/T 147.2-2013, Code of practice for monitoring technology —Part 2: sediment[S].
[8] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL02-2014, 能力验证结果的统计处理和结果评价指南[S].
China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS-GL02-2014, Guidance on statistic treatment of proficiency testing results and performance evaluation[S].

Evaluation of proficiency testing for marine detection and analysis of measurement result deviations——Cd measurements in marine sediments as an example

LI Jun, SONG Jin-ming
(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Mar. 14, 2016
Key words: Proficiency testing; Robust statistical technique; Causes analysis; Marine sediments

Abstract: In this paper, we report proficiency testing results that were analyzed by robust statistical techniques to determine the presence of Cd in marine sediments by 56 marine monitoring or testing laboratories. We analyzed the reasons for differences in measurement results to provide a technical reference for proficiency testing coordinators and participant laboratories. All 56 testing laboratories participated in the proficiency testing plan, 55 of which provided effective data within the given time intervals. The number of laboratories rated as producing satisfactory, suspicious, and unsatisfactory results was 42, 11 and 3, which accounts for 76.4%, 20.0%, and 3.6% of the total, respectively. The reason for differences in the measurement data is mainly attributable to the performance levels of technicians, their sample preparation, and their ability to control equipment. Providing more systemic training and practical experience for technicians will be a key factor in enhancing laboratory detection abilities.

(本文编辑: 康亦兼)