

水中氨氮检测的实验室间比对评估

田艳, 洪欣, 陈蓓, 蒋璟, 叶开晓, 廖平德

摘要: [目的] 为检验广西水质检测实验室对水中氨氮检测的技术能力, 保障饮用水水源地安全, 组织开展 52 家实验室间比对。[方法] 采用四分位稳健统计法进行数据分析和结果评价。[结果] 水中氨氮检测的实验室间 Z 比分数(ZB)满意率为 84.6%; 实验室内 Z 比分数(ZW)满意率为 82.7%。[结论] 参加本次实验室间比对的实验室的水中氨氮检测能力总体水平较好。

关键词: 实验室间比对; 稳健统计方法; 四分位数法; 氨氮

Inter-Laboratory Comparison on Determination of Ammonia-Nitrogen in Water TIAN Yan, HONG Xin, CHEN Bei, JIANG Jin, YE Kai-xiao, LIAO Ping-de (Guangxi Environmental Monitoring Center, Guangxi 530028, China). Address correspondence to LIAO Ping-de, E-mail: liaoli618719@sina.com • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To assess the competence of detecting ammonia-nitrogen in water quality testing laboratories in Guangxi and ensure the safety of drinking water sources by conducting a comparison of the detection results between 52 laboratories. [Methods] The results were analyzed and evaluated by robust statistical technique using quartiles. [Results] The ratio of laboratories with satisfied inter-laboratory Z-score (ZB) was 84.6%, and the ratio of laboratories with satisfied inner-laboratory Z-score (ZW) was 82.7%. [Conclusion] Most selected laboratories show a qualified competence in detecting ammonia-nitrogen in water.

Key Words: inter-laboratory comparison; robust statistical technique; quartile method; ammonia- nitrogen

氨氮是各类型氮中危害影响最大的一种形态, 是水体中的主要耗氧性污染物和导致水体富营养化的重要基质, 是控制水体含氮有机物污染和保护水生态系统的—个关键水质指标。作为我国地表水七大水系中检出频率较高的主要超标污染物和农村地表水饮用水水源地水质主要超标指标^[1], 氨氮已成为全国性的污染问题, 是“十二五”减排的新约束性指标^[2]。而在广西, 由于城镇化进度加快、城镇污水处理量相对偏低和规模化畜禽养殖污染治理进度缓慢, 氨氮减排形势更为严峻。由广西壮族自治区质量监督局组织, 广西壮族自治区环境监测中心站实验室负责实施本次实验室间比对, 旨在检验广西水质检测实验室对水中氨氮检测的能力, 对参加比对的实验室的检测能力和管理状况进行客观考察^[1], 为其提供一个评估和证明其出具数据可靠性的客观手段。采用分割水平样品设计及国际和区域通用的四分位稳健统计法^[3-4]对各实验室的检测结果进行统计分析。

1 材料与方—法

1.1 比对样品

本次实验室间比对采用分割水平样品设计, 样品浓度水平主要根据我国现行 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》的标准限值确定。计划发给每个参加实验室的样品为浓度相近的两支 25 mL 安瓿装的浓样。样品由国家环保部标准样品研究所制备, 经均匀性试验检验, 其均匀性良好, 样品之间不存在显著性差异。

1.2 比对方法

不提供标准物质, 也不对检测方法作具体要求, 各参加比对的实验室按照发放的作业指导书要求对样品进行稀释后, 按日常程序进行检测。

1.3 统计学分析

本次实验室间比对采用四分位稳健统计方法^[3-4]对检测结果进行统计分析, 主要统计参数为: 结果数量(N)、中位值(M)、标准四分位间距($NIQR$)、上四分位值($Q3$)、下四分位值($Q1$)、稳健变异系数(CV)、最小值(MIN)、最大值(MAX)、极差(R)。其中最—主要的统计参数是中位值(M)和四分位间距(IQR), 因为它们—是稳健的统计量, 受离群值的影响较小。其中, M 是一组数据的中间值; $Q1$ 是指有四分之一的结果低于该值, 而 $Q3$ 是指有四分之一的结果高于该值, $IQR=Q3-Q1$ 。 $NIQR$ 是一个结果变异性的量度, 相当于标准偏差, $NIQR=IQR \times 0.7413$ 。稳健 CV 值是表示结果变异性的参

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2014.0240

[基金项目] 广西突发污染事故应急技术研究特聘专家岗位资助; 广西科技基础条件平台建设项目计划(编号: 10-108-27H)

[作者简介] 田艳(1977—), 女, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 环境监测; E-mail: 175220638@qq.com

[通信作者] 廖平德, E-mail: liaoli618719@sina.com

[作者单位] 广西壮族自治区环境监测中心站, 广西 530028

数, 等于 $NIQR$ 除以 M , 稳健 Z 比分数是评价实验室能力的参数。由于本次实验室间比对时采用分割水平样品设计, 因此同时使用实验室间 Z 比分数 (ZB) 和实验室内 Z 比分数 (ZW) 对实验室能力进行评价, 计算公式为: $ZB=[\text{标准化和}(S)-\text{中位值}(S)]/[NIQR(S)]$; $ZW=[\text{标准化差}(D)-\text{中位值}(D)]/[NIQR(D)]$ 。若 $|Z|\leq 2$, 检测结果为满意; 若 $2<|Z|<3$, 检测结果为有问题(结果可疑); 若 $|Z|\geq 3$, 检测结果为不满意(结果离群)。

2 结果

本次实验室间比对共有 52 家实验室参加, 分别来自环境监测系统 (39 个)、疾病预防控制系统 (2 个)、城市供水系统 (3 个)、研究院所实验室 (3 个) 及其他实验室 (5 个)。检测结果整体近似于正态分布。

2.1 主要稳健统计参数

氨氮 a、b 样中位值与配制值的相对偏差分别为 0.14% 和 0.89%, 说明本次比对所得中位值与配制值基本一致。主要稳健统计参数如表 1 所示。本次实验室间比对的稳健变异系数为 2.25%~4.88%, 处于可接受范围, 检测结果分散程度小, 相对集中。

表 1 主要稳健统计参数

检测项目	样品名称	N _总	中位值 (M)	标准值 NIQR	CV (%)	最大值 (max)	最小值 (min)	极差 (R)
氨氮 (mg/L)	样品 a	52	0.701	0.016	2.25	0.825	0.519	0.306
	样品 b		0.509	0.025	4.88	0.707	0.471	0.236
	标准化和 (S)		0.858	0.024	2.76	0.974	0.798	0.176
	标准化差 (D)		0.137	0.018	9.77	0.194	0.076	0.118

2.2 参加实验室总体能力

氨氮检测能力统计结果汇总于表 2。由表 2 可见, 氨氮检测的实验室间 Z 比分数 (ZB) 满意率和实验室内 Z 比分数 (ZW) 满意率分别为 84.6% 和 82.7%, 间接表明未获满意结果的实验室内部存在偶然误差和系统误差的可能性相当。52 家参加比对的实验室中, 检测结果均为满意的有 39 家, 占参加比对的实验室之 75.0%, 表明参加比对的实验室检测水中氨氮的技术能力总体较好。

表 2 氨氮检测能力统计结果

Z 比分数		氨氮	
		N _总	比例 (%)
ZB	$ ZB \leq 2$	44	84.6
	$2< ZB <3$	3	5.8
	$ ZB \geq 3$	5	9.6
ZW	$ ZW \leq 2$	43	82.7
	$2< ZW <3$	5	9.6
	$ ZW \geq 3$	4	7.7

利用 Z 比分数序列柱状图能直观地展示参加比对的实验室的检测结果的差异, 便于对参加比对的实验室的检测能力进行比较。图 1、图 2 分别为氨氮检测的实验室间 Z 比分数 (ZB)

和实验室内 Z 比分数 (ZW) 序列柱状图, 从图中可以看到参加实验室结果数据的偏离程度和偏离方向。

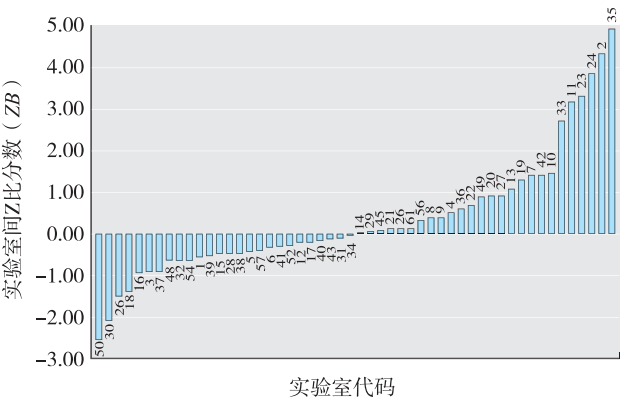


图 1 氨氮检测的 ZB 柱状图

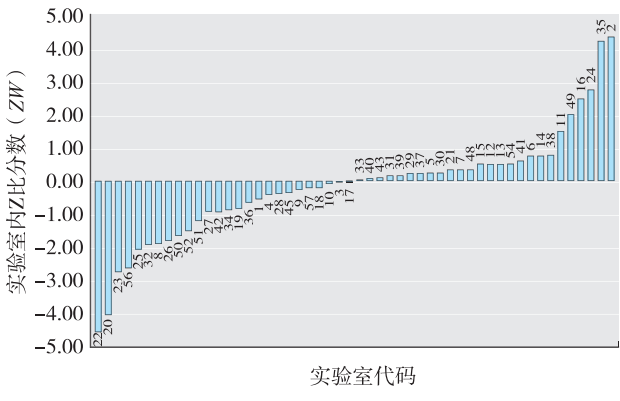
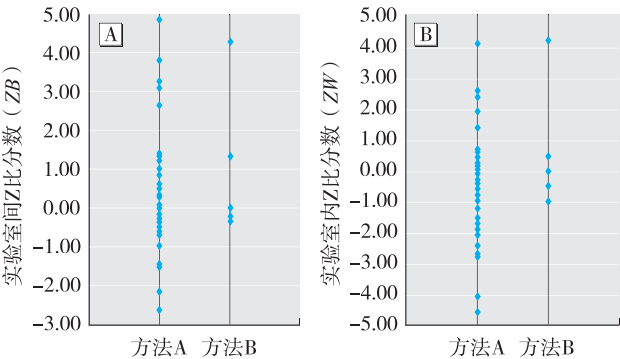


图 2 氨氮检测的 ZW 柱状图

2.3 检测方法对结果的影响

为了解参加比对的实验室的实际能力, 本次实验室间比对未限定检测方法。参加比对的实验室均采用标准方法, 均为纳氏试剂分光光度法, 方法来源分别为 HJ 535—2009《水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法》和 GB/T 5750.5—2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》, 分别为 47 家和 5 家。不同方法来源的 ZB 及 ZW 分布情况分别见图 3A、B, 不同方法来源得到的检测结果均出现满意、有问题和不满意的情况, 出现正、负偏差的几率相当, 因此, 不同标准的检测方法对检测结果的影响较小。



[注] A. ZB 图; B. ZW 图。方法 A 为 HJ 535—2009, 方法 B 为 GB/T 5750.5—2006 的纳氏试剂分光光度法。

图 3 不同方法来源的 ZB 及 ZW 分布

3 讨论

通过采用 ZB 和 ZW 共同评价参加比对实验室的能力状况,结果表明,参加比对的实验室的检测能力总体处于受控和可比状态。主要稳健统计参数分析也表明,参加比对的实验室的测试水平差距较小,整体分析水平较高。作为水质检测机构普遍采用的标准方法,纳氏试剂分光光度法操作简便、快速、灵敏度高,即使是不同的方法来源,对检测结果的影响也较小。但检测分析步骤中影响测定结果的关键因素较多,特别是纳氏试剂的配制复杂繁琐,需要分析人员操作熟练,有一定的技巧和经验。该方法的准确度也容易受显色时间和显色温度的影响,此外,仪器状态不稳定、实验场所空气受污染、无氨水的制备不符合要求、酒石酸钾钠等试剂空白偏高、试剂保存时间和温度不符合要求以及两个样品在不同技术条件下进行检测等原因^[6-9]都会导致出现不满意结果。因此,出现不满意结果的实验室只有加强对检测过程中各个环节以及仪器设备、环境设施等各项要素进行全过程的管理和控制,才能保证检测结果准确可靠。

本次实验室比对有效检验了参加比对的实验室的水中氨氮检测技术水平。从比对结果来看,广西大多数水质检测机构的人员素质和检测能力基本满足水中氨氮检测的要求,但作为水质常规检测项目,部分检测机构的检测能力有待提高,今后更应积极参加相关领域的的能力验证、实验室间比对等质量控制活动,用以监控已建方法的有效性,纠正实验室存在的问题,从而持续提高实验室的检测技术能力和管理水平,有效提高实验室检测数据的可比性、公信力和权威性,为环境监察执法、

突发性环境应急事件应急监测提供技术支持。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2010 年中国环境状况公报 [EB/OL]. (2011-05-29). <http://www.zhb.gov.cn/>.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2012 年中国环境状况公报 [EB/OL]. (2013-05-28). <http://www.zhb.gov.cn/>.
- [3] 中国合格实验室评定委员会. CNAS GL02: 2006 能力验证结果的统计处理和能力评价指南 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27043—2012 合格评定 能力验证的通用要求 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 封跃鹏. 稳健统计技术及其在实验室能力验证数据处理中的应用 [J]. 化学分析计量, 2007, 16(2): 55-57.
- [6] 莫建芳, 黄闽燕, 陈一军. 参加水中氨氮、挥发酚检测能力验证的体会 [J]. 环境与职业医学, 2011, 28(6): 377-378.
- [7] 温丽云, 范朝, 袁倬斌. 我国环境监测中的氨氮分析方法 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 28-32.
- [8] 陈一清, 常佳, 于磊. 水样中氨氮测定时试剂空白值偏高的原因分析 [J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1304-1308.
- [9] 夏芳. 纳氏试剂光度法测定水中氨氮的质量控制 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33(6): 128-129.

(收稿日期: 2014-01-22)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 洪琪; 校对: 徐新春)

【EHP 专栏】

对以文献为基础的环境健康科学评估的系统回顾和证据整合

Andrew A. Rooney, Abree L. Boyles, Mary S. Wolfe, John R. Bucher, Kristina A. Thayer

摘要: [背景] 对于为了得出某一研究问题的结论而进行的科学证据搜集和整合过程而言, 系统性回顾是一种具有客观性和透明度的方法。应用这些程序来解决环境健康问题日益受到关注。[目的] 旨在开发一个系统回顾框架, 通过扩展用于临床医学的方法来解决环境健康问题, 以处理大量有关环境健康科学(例如: 人类、动物和机制研究)的数据。[方法] 健康评估和翻译办公室 (Office of Health Assessment and Translation, OHAT) 改编来自权威机构的系统性回顾相关指南, 并在制定 OHAT 方法的过程中, 通过向系统回顾及人类健康评估方面的科技专家以及科学顾问小组和公众进行咨询, 来征询意见。通过参考专家和公众的意见以及通过在案例研究中的应用, 改进这一方法。[结果和讨论] 为了得到危害识别的结论, 我们提出了一个系统回顾和证据整合的七步框架: 1) 提出问题和制定方案; 2) 检索和选择所要纳入的研究; 3) 从研究中提取数据; 4) 评估单个研究的质量或偏倚风险; 5) 对证据主体进行信任度评分; 6) 将信任度评级转换为证据的水平; 7) 整合来自不同证据源的信息(人类、动物以及“其他相关数据”, 包括机制或体外研究), 形成危害识别的结论。[结论] 系统评估的要点可以成功地应用于环境健康问题, 从而在获得结论的过程中更具客观性和透明度。

原文详见 *Environmental Health Perspectives*, 2014, 122(7): 711-718.