

采用技术大比武方式实施废气中氮氧化物能力验证的思考

阳陈

(上海市环境科学学会, 上海 200003)

摘要:以现场技术大比武形式组织废气中氮氧化物的测定能力验证,采用经数据换算的迭代稳健 z 比分数法进行数据统计,结合全覆盖的现场技术核查,发现参加机构出现的偶然性差错,同时通过统计分析,发现各家机构存在的共性问题。参加机构可从能力验证的反馈中了解自身和其他机构存在的技术问题,有助于增强专业技术人员的能力,从而促进行业整体水平的提升。

关键词:废气;氮氧化物;能力验证;技术大比武;技术帮扶

中图分类号:X84

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2024)03-0105-06

Thoughts on Initiating Proficiency Testing of Nitrogen Oxide in Exhaust Gas by Technical competition

YANG Chen

(Shanghai Society of Environmental Sciences, Shanghai, 200003, China)

Abstract: The proficiency testing to determine nitrogen oxide in exhaust gas was organized in the way of field technical competition. The iterative robust z -ratio method after data conversion was adopted for data statistics. Combined with the full coverage of on-site technical verification, the accidental errors of participating institutions were found and the common problems existed in various institutions were revealed through statistical analysis. This work helps agencies identify their own problems and understand the technical problems of other institutions from the technical feedback of the organization, so as to enhance the ability of technical personnel and promote the improvement of the technical ability of the industry.

Key words: Exhaust gas; Nitrogen oxide; Proficiency testing; Technical competition; Technical assistance

环境空气质量与人们的日常生活息息相关,而废气中污染物的排放则时刻影响着环境空气质量,因此,针对废气中污染物的检测能力及质量控制过程越来越受到关注。为了提高生态环境监测(检测)机构对于废气中污染物的检测能力,保证检测数据的准确性和可比性,组织气体样品的能力验证是最便捷可信的方式之一^[1]。对于生态环境监测(检测)机构而言,能力验证是实现机构外部质量保证和质量控制的主要途径之一,有助于机构发现自身问题并持续改进^[2]。

能力验证是指利用实验室间指定检测数据的比对,确定实验室从事特定测试活动的技术能

力^[3]。在《上海市检验检测条例》中要求,取得资质许可的检验检测机构应当按照规定参加资质许可部门开展的能力验证和比对^[4]。在能力验证实施过程中,基于计划实施便捷性的考虑,气体污染物检测领域的能力验证通常采用液体标准样品^[5]而不是气体标准样品。液体标准样品与气体标准样品间存在样品基体差异,不能准确而全面地评价各参加机构的技术能力,但是气体标准样品需要单独制备每一份样品,同批次样品的标准值间也存在一定的差异^[6],对能力验证的实施造成了阻碍。因此,现采用定制浓度的一氧化氮标准气体进行废气中氮氧化物检测能力验证,并使用“数据转换的

收稿日期:2023-06-03;修订日期:2023-07-12

基金项目:上海市市场监督管理局项目(SHSCJG-2020-08)

作者简介:阳陈(1981—),男,工程师,博士,从事生态环境监测科研项目、能力验证、实验室分析及专业技术培训工作。

迭代稳健 z 比分数法^[7]”对能力验证数据进行统计分析。

常规的能力验证均只对参加机构的检测结果进行统计分析,给出是否满意的结论,但对于检测结果“可疑”或者“不满意”的机构,给予的技术指导较少,不能帮助专业技术人员尽快查找技术缺陷,实现技术能力的提升。现采用技术大比武的现场能力验证模式,给各机构提供了一个技术展示以及技术交流的平台,同时实现了现场技术核查的全覆盖,不仅杜绝了常规能力验证过程中数据串通的可能性,而且有利于发现机构在能力验证过程中产生的共性问题,针对性地进行问题分析溯源,并通过后期的技术反馈帮助机构全面提高废气污染物的检测能力。

1 能力验证概况

1.1 采用技术大比武形式的能力验证

有别于传统的能力验证方式,此次能力验证各参加机构不在各自的实验室进行样品测试,而是在同一场所同时进行能力验证样品测试,并在测试过程中接受技术专家的现场核查。共有 104 家机构参加,包括自愿参加的实验室 1 家、区级环境监测站 16 家、社会化环境检测机构 85 家,其中 2 家机构拥有的 2 处实验场所独立参加。能力验证样品为定制浓度的一氧化氮有证标准气体,按照《标准样品工作导则》(GB/T 15000—2021)^[8]和《检测和校准实验室能力的通用要求》(GB/T 27025—2019)^[9],采用已知纯度的高纯气体以称量法配制,充装于 4 L 铝合金气瓶中,填充压力不小于 10 MPa,平衡气体为氮气。

1.2 能力验证测试方法

能力验证采用的分析方法包括《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》(HJ 693—2014)^[10]和《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》(HJ 692—2014)^[11],机构根据实际情况自行选择。

1.3 数据转换的迭代稳健 z 比分数法

由于气体有证标准样品在制备过程中存在称量误差,同一系列的标准气体样品的标准值都存在一定的差异,不能直接采用稳健统计方法,因此对各参加机构检测结果的转换值(X_i)按式(1)进行换算^[12]。

$$X_i = \frac{x_i}{C_i} \times \bar{C} \quad (1)$$

式中: x_i ——第 i 家机构的测定值; C_i ——各参加机构测试样品对应的有证标准值; \bar{C} ——本次能力验证所有样品标准值的平均值。

通过数据转换后,采用中位值(M)和标准四分位距(NIQR)稳健 z 比分数法对转换结果进行评价^[13], z 比分数计算公式见式(2)。

$$z = \frac{X_i - M}{\text{NIQR}} \quad (2)$$

对参加机构的换算结果进行判断的标准如下:

(1)当 $|z| \leq 2.0$ 时,测试结果满意,说明机构目前的技术能力维持在正常范围内;(2)当 $2.0 < |z| < 3.0$ 时,结果可疑,机构目前的技术能力在部分环节存在问题;(3)当 $|z| \geq 3.0$ 时,结果不满意,机构的技术能力存在问题,该项目的质量控制已失控^[14]。

2 结果与讨论

2.1 技术大比武形式对能力验证结果公正性的影响

常规的能力验证均是各参加机构独立完成样品测试后提交数据的结果,从获得样品到提交结果所持续的时间较长,一般约 2~5 d 甚至更长,在此期间很难避免弄虚作假或数据串通等现象^[15]。特别是一家机构有 2 处及以上实验场所且独立参加能力验证时,在没有干扰样的情况下更是如此。此次技术大比武形式的能力验证,各机构必须在 2 h 内完成能力验证样品的测试并提交测试结果,从根本上杜绝了弄虚作假和数据串通等现象,真实地反应出各机构的设备质量状况以及专业技术人员的技术能力维持情况。

2.2 数据转换的迭代稳健 z 比分数法统计结果

采用经数据转换的迭代稳健 z 比分数法对检测结果进行换算,使得各机构的测定值具有可比性,由此获得的评定结果见表 1,主要的统计参数见表 2。为了清晰地表示各机构能力验证的结果,将 z 值按大小顺序排列作柱状图(图 1),以直观地将每个参加机构的测定结果与其他机构进行比较,便于了解各机构间的差异。由图 1 可见,对于一氧化氮标准气体的检测,各机构的检测结果近似呈正态分布, $|z| \leq 2.0$ 的机构共 87 家,能力验证测试结果满意率为 83.7%; $2.0 < |z| < 3.0$ 的机构 12 家,

表 1 稳健 Z 比分数法统计结果

机构代码	机构测定值 $x_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	有证标准值 $C_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	机构换算值 $X_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	z 值	评价结果
90	40.7	47.0	39.5	-4.64	不满意
44	40.0	45.0	40.5	-3.79	不满意
47	38.8	43.6	40.6	-3.71	不满意
80	42.5	47.4	40.9	-3.46	不满意
38	41.0	45.4	41.2	-3.20	不满意
74	42.6	46.6	41.7	-2.78	可疑
103	41.8	45.7	41.7	-2.78	可疑
91	42.5	46.4	41.8	-2.70	可疑
28	41.5	45.2	41.9	-2.61	可疑
21	40.4	43.9	42.0	-2.53	可疑
57	42.9	46.6	42.0	-2.53	可疑
59	43.1	46.7	42.1	-2.45	可疑
73	42.3	45.8	42.1	-2.45	可疑
29	41.8	45.1	42.3	-2.28	可疑
70	43.7	46.9	42.5	-2.11	可疑
3	41.8	44.6	42.7	-1.94	满意
54	44.1	46.8	43.0	-1.69	满意
25	42.5	45.0	43.1	-1.60	满意
46	41.0	43.4	43.1	-1.60	满意
14	43.2	45.4	43.4	-1.35	满意
40	43.0	45.1	43.5	-1.26	满意
1	43.0	45.0	43.6	-1.18	满意
18	43.3	45.2	43.7	-1.10	满意
24	41.1	42.9	43.7	-1.10	满意
60	44.5	46.4	43.7	-1.10	满意
11	43.0	44.8	43.8	-1.01	满意
34	41.0	42.6	43.9	-0.93	满意
93	44.3	46.0	43.9	-0.93	满意
27	43.0	44.6	44.0	-0.84	满意
76	46.0	47.7	44.0	-0.84	满意
99	45.5	47.1	44.1	-0.76	满意
66	44.8	46.2	44.2	-0.67	满意
98	45.5	46.9	44.2	-0.67	满意
84	45.3	46.6	44.3	-0.59	满意
55	46.3	47.5	44.4	-0.51	满意
19	42.5	43.6	44.4	-0.51	满意
96	45.5	46.6	44.5	-0.42	满意
17	41.8	42.8	44.5	-0.42	满意
53	46.0	47.1	44.5	-0.42	满意
101	44.8	45.8	44.6	-0.34	满意
87	45.7	46.7	44.6	-0.34	满意
15	42.5	43.4	44.7	-0.25	满意
22	42.5	43.4	44.7	-0.25	满意
45	43.0	43.9	44.7	-0.25	满意
63	45.5	46.4	44.7	-0.25	满意
83	46.6	47.5	44.7	-0.25	满意
10	41.8	42.6	44.7	-0.25	满意
35	44.0	44.8	44.8	-0.17	满意
69	45.5	46.3	44.8	-0.17	满意
86	46.3	47.1	44.8	-0.17	满意

续表

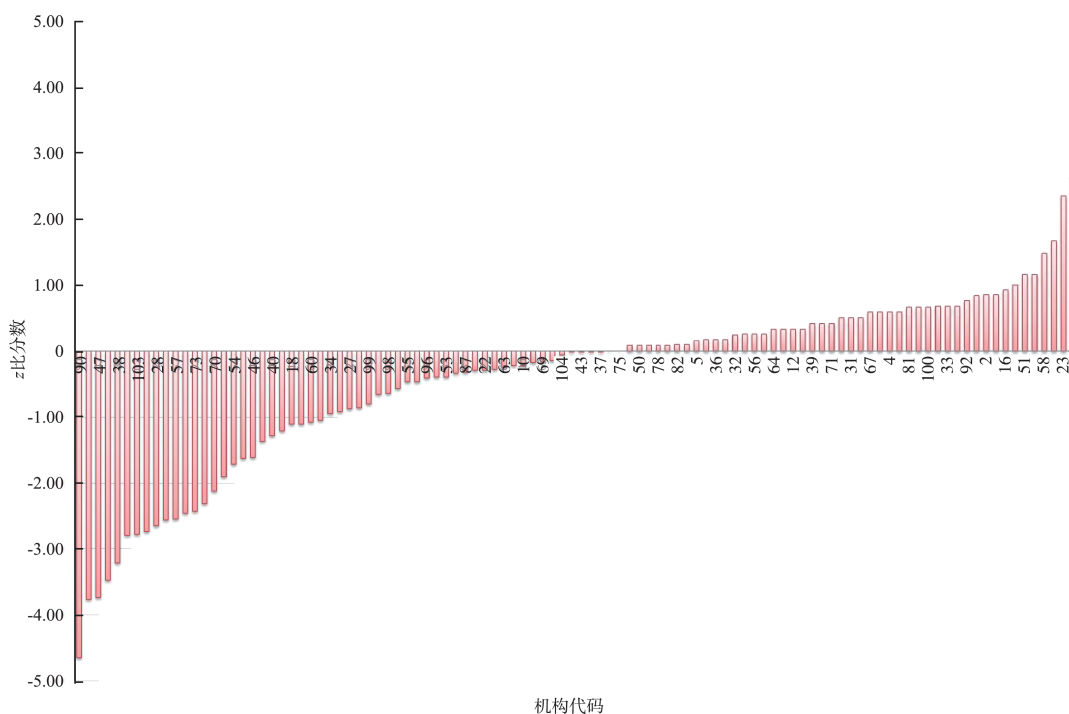
机构代码	机构测定值 $x_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	有证标准值 $C_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	机构换算值 $X_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	z 值	评价结果
104	47.0	47.7	44.9	-0.08	满意
6	42.9	43.5	45.0	0.00	满意
43	43.0	43.6	45.0	0.00	满意
26	43.1	43.7	45.0	0.00	满意
37	44.0	44.6	45.0	0.00	满意
8	45.0	45.6	45.0	0.00	满意
75	45.1	45.7	45.0	0.00	满意
65	45.5	46.0	45.1	0.08	满意
50	46.0	46.5	45.1	0.08	满意
61	46.0	46.5	45.1	0.08	满意
78	46.0	46.5	45.1	0.08	满意
89	46.0	46.5	45.1	0.08	满意
82	46.3	46.8	45.1	0.08	满意
79	46.7	47.2	45.1	0.08	满意
5	44.7	45.1	45.2	0.17	满意
7	44.8	45.2	45.2	0.17	满意
36	45.0	45.4	45.2	0.17	满意
52	47.0	47.4	45.2	0.17	满意
32	45.3	45.6	45.3	0.25	满意
97	46.0	46.3	45.3	0.25	满意
56	46.3	46.6	45.3	0.25	满意
68	46.3	46.6	45.3	0.25	满意
64	44.3	44.5	45.4	0.34	满意
42	45.0	45.2	45.4	0.34	满意
12	45.2	45.4	45.4	0.34	满意
102	46.4	46.6	45.4	0.34	满意
39	43.3	43.4	45.5	0.42	满意
30	43.4	43.5	45.5	0.42	满意
71	47.0	47.1	45.5	0.42	满意
20	45.0	45.0	45.6	0.51	满意
31	45.2	45.2	45.6	0.51	满意
62	47.0	47.0	45.6	0.51	满意
67	46.3	46.2	45.7	0.59	满意
95	46.3	46.2	45.7	0.59	满意
4	45.3	45.2	45.7	0.59	满意
41	42.9	42.8	45.7	0.59	满意
81	47.3	47.1	45.8	0.67	满意
72	47.0	46.8	45.8	0.67	满意
100	47.0	46.8	45.8	0.67	满意
9	45.0	44.8	45.8	0.67	满意
33	45.0	44.8	45.8	0.67	满意
13	44.8	44.6	45.8	0.67	满意
92	44.8	44.5	45.9	0.76	满意
85	47.0	46.6	46.0	0.84	满意
2	44.1	43.7	46.0	0.84	满意
48	43.3	42.9	46.0	0.84	满意
16	45.6	45.1	46.1	0.93	满意
77	47.0	46.4	46.2	1.01	满意
51	48.0	47.2	46.4	1.18	满意
94	47.0	46.2	46.4	1.18	满意

续表

机构代码	机构测定值 $x_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	有证标准值 $C_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	机构换算值 $X_i/(\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	z 值	评价结果
58	48.3	47.1	46.8	1.52	满意
88	47.8	46.4	47.0	1.69	满意
23	45.7	43.6	47.8	2.36	可疑
49	49.0	46.4	48.2	2.70	可疑

表 2 稳健统计参数汇总

中位值/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	标准四分位距 ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	稳健 CV/%	最小值/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	最大值/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)
45.0	1.186	0.026	39.5	48.2

图 1 z 比分数柱状图

2.3 技术大比武形式现场核查发现的共性问题

国际组织、专业技术评价机构以及行业协会开展的能力验证由于属于自愿性质,一般不进行现场技术核查,而资质许可部门开展的监管性质的能力验证一般仅随机抽取约 20% 的机构接受现场技术核查,很难发现机构间存在的共性问题,对于参加机构起到的技术帮扶作用较小。此次能力验证采用了技术大比武的形式进行,实现了对参加机构现场技术核查的全覆盖,通过对核查所发现问题的统计分析,找出了常规能力验证所发现不了的共性问题,可能对测试结果造成严重影响。

可疑率为 11.5%; $|z| \geq 3.0$ 的机构 5 家,不满意率为 4.8%。 z 值 < -2 的机构有 15 家,而 z 值 > 2 的机构仅有 2 家。总体而言,各机构的测试结果偏低,根据现场核查发现的仪器使用情况,确认主要是因为定电位电解传感器寿命一般为 1~2 年,随着使用时间的延长,传感器的灵敏度下降,导致了测试结果普遍偏低。因此,定电位电解法仪器在使用过程中除了坚持日常的维护保养之外,还须按照标准要求进行检测校准和示值误差记录,当示值误差绝对值 $> 5\%$ 时,则需要对传感器进行更换。

(1) 11.5% 的机构在样品测试前未对仪器进行气密性检查,当仪器设备老旧,检测管路系统存在轻微漏气时,可能导致测试结果偏低。

(2) 55.8% 的机构未通过示值误差的计算(或示值误差的计算结果、单位、表述方式存在错误)去验证仪器的系统偏差,可能导致测试结果无效。

(3) 少部分仪器的定电位电解传感器存在高、低量程的差别,测试前技术人员对传感器量程选择不合理,也可能导致测试结果不准确。

(4) 测试过程中使用标准气体进行量程校准,

现场发现有 4.8% 的机构由于标准气体质量的影响,导致测试结果不准确。

(5) 9.6% 的机构未根据测试结果判断其是否处于校准量程的可接受范围(20%~100%),导致未能及时发现无效数据,从而影响后续结果的计算。

(6) 由于技术大比武形式的现场氛围相对紧张,导致少部分专业技术人员承受的心理压力较大,操作过程中遗忘了操作步骤或出现了操作失误。

2.4 对“可疑”和“不满意”机构的技术问题分析确认

根据现场技术核查所反馈的共性问题,对测试结果为“可疑”和“不满意”的机构后续进行有针对性的自我检查,并通过与技术专家的沟通讨论,确认其存在技术问题的原因,自我检查结果汇总见图 2。

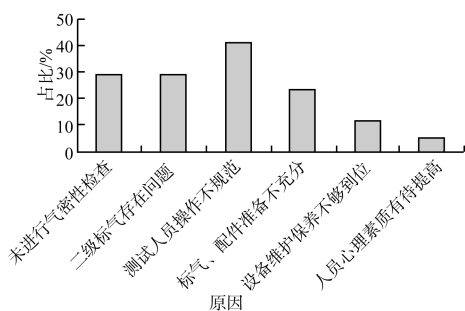


图 2 “可疑”和“不满意”机构技术问题的原因分析

通过对各家机构自我检查结果的归纳整理,反馈给所有参加机构查漏补缺、举一反三,从而达到技术帮扶的目的。

(1) 个别机构能力验证使用的仪器为较早购买的设备,经过多年使用,传感器性能有所退化,导致测试结果偏低。

(2) 个别机构现场设备安装后未进行检漏操作,后续检查发现,减压阀确实存在轻微的漏气现象;另有部分机构在检测过程中未对整个系统的气密性进行检验,后续自查过程中发现减压阀与流量计之间采用的软管接口处存在微弱的漏气现象,导致测试结果偏低。

(3) 能力验证现场使用二级标准气体的部分机构,整改期间通过采购一级标准气体,对机构原有的二级标准气体进行测试,经过人员比对和仪器

比对,最终确认在能力验证项目中使用的二级标准气体参考值偏低,导致计算结果出现误差。

(4) 部分机构在能力验证时携带的标准气体浓度种类不足,仅有高浓度的标气,没有中、低浓度的标气,未能依照待测气体的浓度范围选择合适的标准气体校准仪器的示值误差。同时也有个别机构未携带高纯氮气至能力验证现场,而是在现场使用环境空气作为零气进行零点校准,在此过程中受到了其他参加机构排出废气的影响,导致零点校准出现偏差。

(5) 个别测试人员在第一次样品测试前对标准气体按浓度低、中、高的顺序进行了标定,但在第二次测试前误以高、中、低浓度的顺序进行标定,2 次测试过程中的操作顺序不一致,导致样品测试结果不准确。

2.5 技术大比武式能力验证的局限性

虽然技术大比武形式的能力验证存在诸多的优点,但是在实际应用过程中也存在一些局限性,主要有如下问题。

(1) 技术大比武形式的能力验证主要适用于现场监测/采样的仪器或实验室小型的分析仪器,便于参加机构携带仪器至能力验证现场。对于实验室大型仪器而言,则存在诸如供电,仪器调试,纯水供应,前处理过程废水、废气排放等问题。

(2) 技术大比武形式的能力验证需要大型的室内集中实验场所,项目实施之前还需要考虑场所的温度、湿度控制,通排风情况和机构间的相互干扰等问题,避免因环境因素影响能力验证结果或出现意外情况。但是对于参加机构较少的人员比对、设备比对等质量控制活动,采用技术大比武形式对于场地的要求较低,更能取得较好的比对效果。

(3) 全覆盖式的现场技术核查要求投入更多数量的技术专家,同时对于核查前技术专家的培训,统一核查要点等方面也提出了更高的要求。

(4) 技术大比武形式的能力验证需要参加机构将与能力验证项目相关的标准、作业指导书、专业技术人员授权上岗材料、已归档的项目材料等带至能力验证现场。对于参加机构而言,也是对其组织和管理能力的一种考验。

3 结论与建议

本次废气中氮氧化物的测定能力验证,通过技

术大比武形式实现了现场技术核查的全覆盖,杜绝了弄虚作假和数据串通的可能性,真实地反映出各机构的设备状态以及专业技术人员的技术能力维持情况。不仅帮助机构发现自身存在的问题,而且通过对核查所发现问题的统计分析,向各机构反馈了常规能力验证所发现不了的共性问题,帮助机构查漏补缺、举一反三,从而达到技术帮扶的目的,促进行业整体技术能力的提升。

建议各家机构在日常工作中从以下几方面着手,提高专业技术人员的综合素质,强化机构日常工作的合规性,降低运营风险,增强机构的核心竞争力。

(1) 提高专业技术人员的业务能力,熟悉标准要求及质控细节,严格按照标准和作业指导书的规范步骤完成检测分析工作。

(2) 各机构应对日常检测过程中所使用的标准气体、耗品耗材等加强入库前的质量检查和使用期间的性能核查,确保其质量情况不会对检测活动造成影响。

(3) 按时对检测仪器及辅助设备进行检测校准和日常维护,确保仪器设备处于良好的工作状态。

(4) 对现场的各种突发状况进行经验总结,以此提高日常培训的针对性和有效性,强化技术人员在面对突发状况时的应对处理能力。

[参考文献]

- [1] 刘涛,李帅,邢小茹,等. 环境大气污染物检测能力验证结果评价[J]. 理化检验-化学分册,2016,52(9):1-5.
- [2] 邢小茹,刘涛,马晓萌,等. 新标准方法实施后水中石油类检测实验室能力验证结果比对研究[J]. 中国环境监测,2021,37(4):6-11.
- [3] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室能力验证实施办法: 国家认证认可监督管理委员会 2006 年第 9 号公告 [EB/OL]. (2005-12-27) [2023-05-23]. https://www.cnca.gov.cn/hlwf/ywzl/jyjcjgnlyz/zcygz/art/2005/art_c25c3ee060b34e0eae289b317518e4bd.html.
- [4] 上海市人民代表大会常务委员会. 上海市检验检测条例: 2016 年 11 月 11 日上海市第十四届人民代表大会常务委员会第三十三次会议通告 [EB/OL]. (2016-11-11) [2023-05-23]. <https://flk.npc.gov.cn/detail2.html?NDAyOGFiY2M2MTI3Nzc5MzAxNjEyN2YwYTA3YjMwNjA>.
- [5] 于雪斐,孙丽华. 实验室室内空气质量检测能力验证比对结果分析[J]. 环境工程,2014,32(S1):820-823.
- [6] 全浩,韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 2 版. 北京: 中国标准出版社,2003.
- [7] 中国合格评定国家认可委员会,环境保护部标准样品研究所. 2012 CNAS14 环境空气检测能力验证结果评价及实例研究[R]. 2015.
- [8] 国家市场监督管理总局. 标准样品工作导则: GB/T 15000—2021[S]. 北京: 中国标准出版社,2021.
- [9] 全国认证认可标准化技术委员会. 检测和校准实验室能力的通用要求: GB/T 27025—2019[S]. 北京: 中国标准出版社,2019.
- [10] 环境保护部. 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法: HJ 693—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2014.
- [11] 环境保护部. 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法: HJ 692—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2014.
- [12] 中国合格评定国家认可委员会,国家环境保护总局标准样品研究所. CNAL T0268 空气中二氧化硫检测能力验证计划结果报告[R]. 2006.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 5 部分: 确定标准测量方法精密度的可替代方法: GB/T 6379. 5—2006[S]. 北京: 中国质检出版社,2006.
- [14] 国家市场监督管理总局. 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法: GB/T 28043—2019[S]. 北京: 中国标准出版社,2019.
- [15] 柳乃奎. 统计方法在抑制能力验证计划的数据串通问题中的应用[J]. 理化检验-化学分册,2013,49(8):988-990.

栏目编辑 邓爱萍 周立平