

第二章 质量保证与质量控制

- 第一节 质量保证的意义和内容
- 第二节 监测分析质量的评定方法
- 第三节 监测分析质量的控制方法
- 第四节 监测数据的审核与结果表述
- 第五节 环境监测管理

成都理工大学环境与土木工程学院 程温莹

第一节 质量保证的意义和内容

一、质量保证的重要性

- 环境监测质量保证程序可以保证数据质量（具有**准确性、精密性、代表性、完整性、和可比性**），使环境监测建立在可靠的基础之上。
- 一个实验室或一个国家是否开展质量保证活动是表征该实验室或国家环境监测水平的重要标志。
- 质量保证是环境监测中十分重要的技术工作和管理工作。

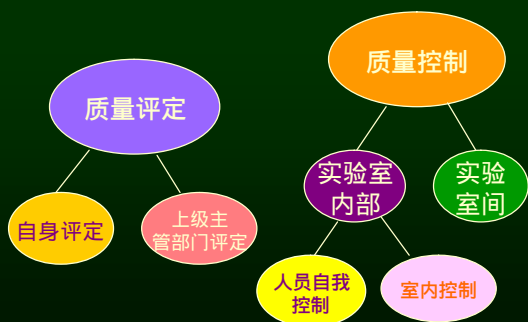
监测数据
的五性



二、内容

- 环境监测质量保证是整个监测过程的全面质量管理，包括：制订计划；根据需求和可能确定监测指标及数据的质量要求；规定相应的分析监测系统。
- 具体内容包括：采样、样品预处理、贮存、运输、实验室供应，仪器设备、器皿的选择和校准，试剂、溶剂和基准物质的选用，统一测量方法，质量控制程序，数据的记录和整理，各类人员的要求和技术培训，实验室的清洁度和安全，以及编写有关的文件、指南和手册等。

质量保证实施的两个方面



第二节 监测分析质量的评价方法

一、评定分析技术质量的指标

监测环节	指标
取样	代表性、有效性
样品前处理	回收率、预浓集系数、分离度
分析测定	准确度、精密性、检出限、有效测定范围、选择性。
数据处理	用规范化的统计方法。

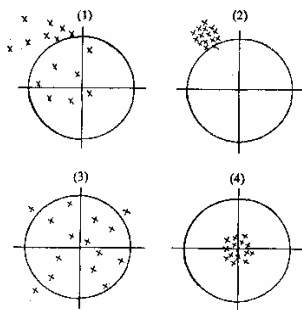
准确度

- 准确度表示测定值与真值之间的符合程度。测定值与真值之间的差别越小，分析结果的准确度就越高。反之亦然。
- 它是由该方法或该系统存在的系统误差和偶然误差两者的综合决定的。
- 准确度的高低可用绝对误差或相对误差来表示。误差越小，准确度也越高。

精密度

- 精密度表示在同一条件下，测定同一均匀样品时，各次测定值之间的符合程度。
- 它反映了分析结果的平行性、重现性和再现性。
- 精密度是由偶然误差决定的。它的大小通常可用极差、标准偏差或相对标准偏差来表示。

准确度和精密度两概念的差别和联系



二、环境监测准确度和精密度评价方法

(一) 准确度的评价方法

1、空白试验

- 空白试验是指除用试验用水代替样品外，其他所加试剂和操作步骤与样品测定完全相同的操作过程。
- 空白试验值的测定
 - 样品：试样+水+试剂 测定值
 - 空白：水+试剂 空白值
- 空白值控制方法
 - 空白值过高时，表示分析过程有问题；
 - 二个平行空白值的相对偏差 $<50\%$

2、加标回收试验

- 向一未知样品中加入已知量的标准待测物质，并同时测定该样品以及样品加标准物质中待测物质的含量，然后按下式计算回收率：
$$\text{回收率} = (\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}) / \text{加标量} \times 100\%$$
- 显然，回收率越接近100%，说明该方法越准确。这种回收试验亦叫“加标回收试验”或“标准加入法”。
- 加入标准物质的量通常与样品中待测物质的浓度水平相等或接近。在任何情况下也要求加标量不大于样品中待测物质含量的三倍。

3、对照试验

- 检验系统误差的方法
- 显著性检验步骤：
 - 提出一个否定假设；
 - 确定并计算统计量；
 - 根据测定次数、自由度、显著性水平确定相应的临界值；
 - 根据统计值是否在临界值之内，判断假设是否成立。
- 常用t检验法。

首先进行对照试验：

与标准试样的标准结果进行对照；
与其它成熟的分析方法进行对照；
不同分析人员之间进行对照实验；
不同实验室之间进行对照试验。

然后用统计方法：作显著性检验。

t值（概率系数）计算公式

$$t = \frac{\bar{x} - m}{\frac{s_x}{\sqrt{n}}} = \frac{\bar{x} - m}{s / \sqrt{n}}$$

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

■判断的通则

当 $t < t_{0.05(n')}$ ，即 $P > 0.05$ ，差别无显著意义；

当 $t_{0.05(n')} < t < t_{0.01(n')}$ ，即 $0.01 < P < 0.05$ ，差别有显著意义；

当 $t > t_{0.01(n')}$ ，即 $P < 0.01$ ，差别有非常显著意义。

应用：分析结果的统计检验

(1) 样本均数与总体总数差别的显著性检验

<例子>

(2) 两种测定方法（或两种测定均值）的显著性检验

<例子>

（二）精密度评价方法——方差分析

■ 计算方差比：

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

■ 根据给定的显著性水平（0.05）和 s_1 、 s_2 的自由度（ f_1 、 f_2 ），查 F 表（为数理统计常用表）找出相应的临界值 F

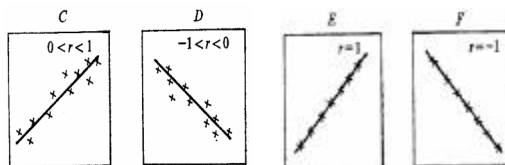
■ 判断：

- 若 $F = F$ 则各实验室间不存在显著性差异；
- 若 $F > F$ 则各实验室间存在系统误差而显著地影响结果的可比性
- <例子>

三、回归分析

（一）标准曲线的线性检验

若有一组测定值，则变量 x 与 y 之间线性关系的密切程度可以用相关系数 r 来度量。



2、标准曲线的回归

- 对于环境监测分析工作中的标准曲线，根据实践经验，应力求相关系数 $r > 0.999$ ，否则就应找出原因加以纠正，并重新进行测定和绘制。
- 由于分析中的各种随机误差使其相关系数仍达不到 $r > 0.999$ ，此时可用最小二乘法，求出对已知各数据点误差最小的直线回归方程式：

$$y = ax + b$$

3、直线回归显著性检验

相关系数的显著性检验：用 t 检验相关系数 r 的显著性，指出该系数的可信程度。

- 根据不同的测定次数 n 和给定的显著性水平，可查得相应的临界值 r 。只有当 $|r| > r$ 时，表明两个变量之间有着良好的线性关系，这时用最小二乘法所配绘的直线才有意义。
- 在环境监测分析中，显著性水平常可选取 0.05 或 0.01。

■ 例子

灵敏度

- 灵敏度是指一个分析方法或分析仪器在被测物质改变某单位重量或单位浓度时所引起的响应量变化的程度。它反映了该方法或仪器的分辨能力。

$$\text{灵敏度} = \frac{\text{仪器的响应量或其他指示量}}{\text{被测物的浓度或量}}$$

在实际工作中，可用校准曲线的斜率来度量灵敏度的高低。它的直线部分描述了被测物质的重量或浓度与分析方法或仪器的响应量（或其他指示量）之间的定量关系。

检出限

- 检出限是指一个分析方法对被测物质在给定的可靠程度内能够被检出的最小重量或最低浓度。检出限通常是相对于空白测定而言。所谓检测是指定性检测，即断定样品中确定存在浓度高于空白值的待测物质。
- 空白试验值的测定方法是：每天测定两个空白试验平行样，至少5天，求出平均值（ \bar{x}_b ）、标准偏差（ s_b ），再求检出限（ DL ）。
$$DL = 2\sqrt{2}t_f \times s_b$$
- 在环境监测中检出限常用最小检出量的绝对量来表示。
- 检出限和灵敏度是两个不同的概念，不可混淆。

测定限

测定限分测定下限和测定上限。测定下限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最小浓度或量；测定上限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。

第三节 监测分析质量控制方法

一、实验室是监测质量保证的重要基础

- 规模装备
- 实验室人员
- 实验用水
- 化学试剂
- 标准溶液和标准气体
- 仪器
- 实验室环境条件

二、实验室内质量控制方法

（一）监测测试方法的选择

1. 分析方法的类别

- 标准方法：是权威机构对某项分析所作的统一规定的技术准则和各个当事单位（人）必须共同遵守的技术依据。
- 统一方法：监测部门或其他有关部门经过验证建立的实用方法。统一方法经过实践检验，通过标准化工作程序进行筛选验证，也可上升为标准方法。
- 等效方法：根据地区和行业的环境特点，可建立与标准方法或统一方法可比的分析方法。

2. 监测测试方法的选择原则

- 权威性
- 灵敏性
- 选择性
- 稳定性
- 实用性
- 配套性

实验室内质量控制方法

（二）使用环境标准物质

1、标准物质

- 标准物质（BW）或称标准参考物质（SRM，由美国国家标准和技术学会NIST[原名国家标准局（NBS）]定名），或称有证参考物质（CRM，由国际标准化组织ISO定名），在当前作为测量的质量保证标志物，已得到了公认和广泛应用。
- 用于环境分析监测质量保证的标准物质，具有如下几个特性：
 - 是直接用环境样品或模拟环境样品制得的一种混合物；
 - 各成分相对含量确定，主要成分含量由几种相当高准确度的分析方法予以核定；
 - 实际样品与其之间的基体效应差异可以忽略；
 - 相当长时间内保持均匀性和稳定性。

标准物质在环境监测工作中的作用

- 监测分析基准
- 校准仪器刻度
- 检验实验室内部的分析质量和统一各实验室间分析质量。
- 检验新分析方法的准确度和精密度。

我国已有的环境标准物质：

- 标准水样，如镉、铅、汞标准水样；
- 固体标准物质，如土壤、沉积物、树叶、煤灰、大米粉、人发等。
- 标准气体，如环境大气测定用标准气体和汽车排气测定用标准气体CO、SO₂等。

实验室内质量控制方法

2、质量控制样品

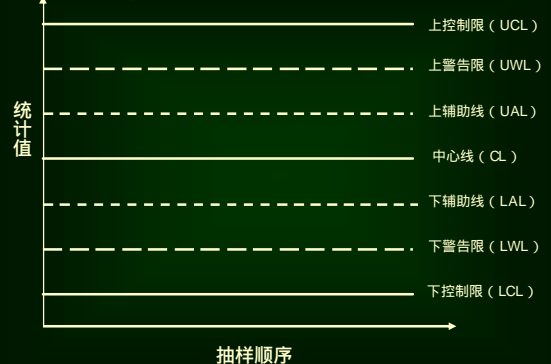
- 其组成要与环境样品的组成相近，且性质稳定而均匀。
- 其制备方法：
 - (1) 模拟环境样品的基本组成和相应浓度，由同种纯物质加到纯水中配制而成；
 - (2) 在一定量的环境样品中加入一定量的、与待测物质相同的纯物质混合均匀而成。

实验室内质量控制方法

(三) 质量控制图

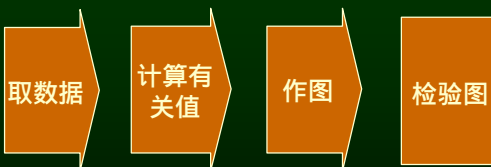
- 质量控制图是根据分析结果之间存在着变异，而且这种变异是按正态分布的这一原理编制而成的。在编制和使用质量控制图时要对质量控制样品进行分析测定。
- 常用的质量控制图类型
 - 均数控制图(\bar{x} 图)
 - 精密度控制图
 - 准确度控制图
 - 均数-极差控制图(\bar{X} -R图)
 - 多样控制图

质量控制图的基本组成



实验室内质量控制方法

质量控制图的编制步骤



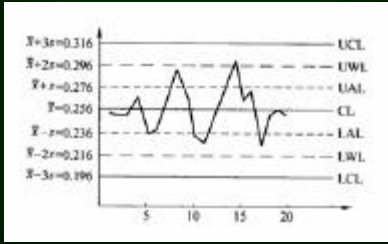
实验室内质量控制方法

1. 均数控制图

- (1) 精密度控制图编制步骤：
 - 测定质量控制样品，至少要20个数据，每个数据由一对平行样品的测定结果求得。这些数据不应在同一天内测得，最好是在一段时间内积累的。
 - 求出它们的平均值 \bar{x} 和标准偏差 s 。
 - 以 \bar{x} 值作为统计值，画于质量控制图上得中心线；分别以 $\bar{x} \pm 2s$ 和 $\bar{x} \pm 3s$ 作为统计值画于图上，得上、下警告线和上、下控制线。
 - 将20个(或20个以上)数据按测定顺序点到图上。

精密度控制图(X-S图)

[例] 某一铜的控制水样，累计测定20个平行样，结果见教材表9-11，试作均数控制图。



均数控制图

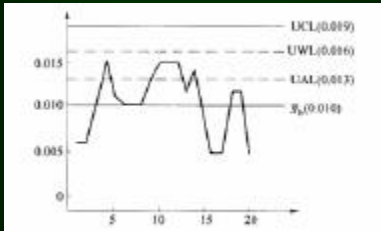
检验图：

质量图应满足以下要求：

- 20个数据全部落在控制限内。落在 $\bar{x} \pm s$ 范围内的点子应占总点数的68%以上。如果少于50%，应该重作。
- 如果按测定顺序连续7点位于中心线的同一侧，则表示所得数据不是充分随机的，亦应重作。
- 质量控制图绘成后应标明：测定项目、质量控制样品浓度、分析方法、实验条件（如温度等）、分析人员及绘制日期。
- 控制图的校正。

(2)空白试验控制图

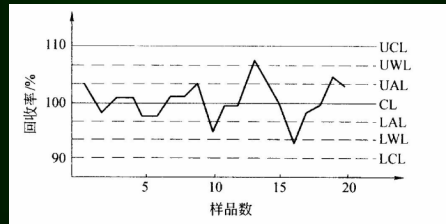
[例] 用二乙基二硫代基甲酸银Ag-DDC法测定砷时，测得空白试验值如教材表9-12所示，作精密度控制图。



空白试验控制图

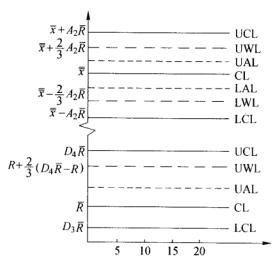
(3)准确度控制图(P-Sp图)

[例] 用双硫脲法测定水中痕量汞，加标量为0.4mg/(100mL)，测得加标回收率如教材表9-13所示，作准确度控制图。



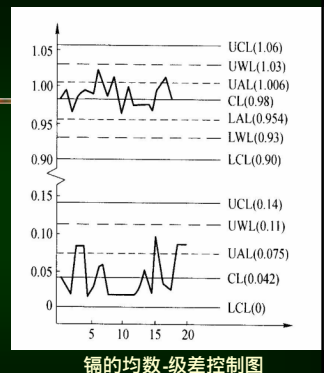
准确度控制图

2. 均数-极差控制图(x-R图)



不同浓度水平的极差控制项目绘制一系列各种浓度范围的上控制限表格，把不同浓度范围的上控制限数据处理到最接近的整数（高浓度时）或保留一位小数。这一系列的R值称为临界值，用它作为不同浓度水平的极差控制是很方便实用的。

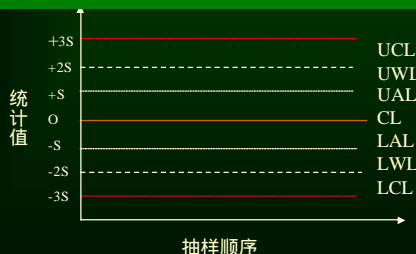
[例] 用镉试剂法测镉。以浓度为1mg/L的控制样品每次作两个平行测定，其结果如教材表9-15所示，绘制均数-极差控制图。



镉的均数-极差控制图

3. 多样控制图

制图方法：配制一组浓度不同，但相差不大的控制样品，测定时标准偏差视作为常数，绘制控制图时，每次随机取某一浓度控制样品进行测定。在对不同浓度控制样品进行至少20次测定以后，计算它们的平均浓度(\bar{x})和标准偏差(s)。按下列各参数绘制图。



实验室内质量控制方法

(四) 其他质量控制方法

——提高分析结果准确性的方法

- 1、空白试验
- 2、平行双样的控制
- 3、加标回收率的控制
- 4、标准曲线的线性检验
- 5、对照试验
- 6、仪器校正
- 7、方法校正
- 8、分析结果校正

二、 实验室间质量的控制

目的：检查各实验室是否存在系统误差，找出原因，提高监测水平。

——实验室质量考核

——实验室误差测验

实验室间质量的控制

(一)实验室质量考核

- | 考核方案一般包括： | 考核内容： |
|-------------|---------------------------------|
| ■ 质量考核测定项目； | ■ 分析标准样品或统一样品； |
| ■ 质量考核分析方法； | ■ 测定加标样品，测定空白平行，核查检测下限； |
| ■ 质量考核参加单位； | ■ 测定标准系列，检查相关系数和计算回归方程，进行截距检验等。 |
| ■ 质量考核统一程序； | |
| ■ 质量考核结果评定。 | |

实验室间质量的控制

(二)实验室误差测验

- 1、目的 检查实验室间是否存在系统误差，它的大小和方向以及对分析结果的可比性是否有显著影响。
- 2、方法
 - 将两个浓度不同(别为 x_i 、 y_i 两者相差约 $\pm 5\%$)，但很类似的样品同时分发给各实验室，分别对其作单次测定。在规定日期内上报测定结果。
 - 计算每一浓度的均值 \bar{x} 和 \bar{y} ，在方格坐标纸上画出 x_i 、 x 值的垂直线和 y_i 、 y 值的水平线。将各实验室测定结果(x 、 y)点在图中。
 - 通过零点和 \bar{x} 、 \bar{y} 值交点画一直线。此图叫**双样图**，可以根据图形判断实验室存在的误差。根据各点的分散程度来估计各实验室间的精密度和准确度。

实验室间质量的控制

3、实验室间的误差性质分析

■ (1) 标准差分析

将各对数据(x_i 、 y_i)分别求：

■ 和值：

$$x_1 + y_1 = T_1 \longrightarrow x_n + y_n = T_n$$

■ 差值(取绝对值)：

$$x_1 - y_1 = D_1 \longrightarrow x_n - y_n = D_n$$

取和值 T_i 计算各实验室数据分布的标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum T_i^2 - (\sum T_i)^2 / n}{2(n-1)}}$$

用差值计算随机标准偏

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum D_i^2 - (D_i^2)^2 / n}{2(n-1)}}$$

判断

- $s=s_r$ ，只含随机标准偏差；
- $s_r < s$ ，可能存在系统误差，此时需作方差分析检验。

(2) 方差分析检验

第四节 监测数据的审核与结果表述

一、监测数据的三级审核

- 对报出的数据审查
- 对数据准确性与可靠性的审查
- 对可疑数据的审查

(一) 监测分析中的有效数字规则

分析化学计算时注意：

① 计算过程中可多保留一位有效数字，但最后结果一定要舍去多余数字。

② 常数、分数和指数在修约时不考虑其有效数字位数。

③ 乘除法运算中对首位数 ≥ 9 的数字，多计一位有效数字。

如9.83、9.00等，可当四位有效数字处理，因它们的相对误差与10.00、10.08等相近。

④ 摩尔质量(M)一般用四位数字代入计算。

记录测定结果时，

其应保留一位可疑数字。

几个重要物理量的测量误差一般为

质量 $\pm 0.000\%$ g；容积 $\pm 0.0\%$ mL

电势 $\pm 0.000\%$ V；pH $\pm 0.0\%$ 单位

吸光度 $\pm 0.00\%$ 单位

分析化学计算中提出分析结果的基本原则

高含量组分($\geq 10\%$) 保留四位有效数字

中含量组分(1~10%) 保留三位有效数字

低含量组分($< 1\%$) 保留二位有效数字

误差 保留二位有效数字

平衡离子浓度 保留二或三位有效数字

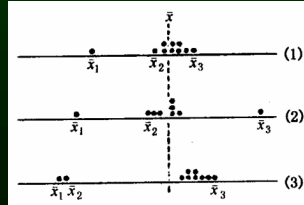
标准溶液浓度 保留四位有效数字

(二) 可疑数据的取舍

1、定义

离群数据：对同一样品进行多次重复测量时，与多数值差异较大的明显歪曲试验结果测量数据。

可疑数据：可能会歪曲试验结果，但尚未经检验断定其是离群数据的测量数据。



(1) Dixon检验法 (小样本检验)

■ **特点**：适用于同一组测定值中各数据的一致性检验，剔除离群值。本法对可疑值检验的公式因样本容量(n)不同而异。

■ **检验步骤如下**：

例子

将测定结果按大小顺序排列找出 x_{\min} 、 x_{\max} 、 x_n 、 x_1 分别为最小可疑值和最大可疑值

计算统计量Q值

判断：
如果 $Q < Q_{0.05}$ 则为正常值；
如果 $Q_{0.05} < Q < Q_{0.01}$ ，则为偏离值
如果 $Q > Q_{0.01}$ ，则为离群数据应予剔除。

根据给定的测定次数(n)和显著性水平() Dixon检验临界值表得相应的临界值Q()

(2) Grubbs检验法

■ **特点**：常用于检验多组测定值的平均值的一致性，剔除离群平均值；也常用于同一组测定值中各数据的一致性，剔除离群值。

■ **检验的步骤如下**：

(1) 将测定结果按大小顺序排列，求出算术平均值 \bar{x} 和标准偏差 s 。

(2) 计算统计量T值。 $T = \frac{|x_d - \bar{x}|}{s}$

(3) 根据测定次数n(或自由度n-1)和显著性水平() 查Grubbs检验临界值表得相应的临界值T()。

(4) 判断：如果 $T > T()$ ，数据 x_1 或 x_n 是离群数据，应予剔除；反之应予保留。

例子

(3) t 检验法

(1) 将一组测量数据从小到大顺序排列为 x_1, x_2, \dots, x_n , x_1 和 x_n 分别为最小可疑值和最大可疑值;

(2) 计算求 $T = \frac{|x_d - \bar{x}|}{s}$ 值; s, \bar{x} 不包括 x_d 在内。

(3) 根据给定的显著性水平 () 和样本容量 (n), 从表查得临界值 (T);

(4) t 检验判断的通则是:

当 $t < t_{0.05}(n)$, 差别无明显意义;

当 $t_{0.05}(n) < t < t_{0.01}(n)$, 差别有显著意义;

当 $t > t_{0.01}$, 差别有非常明显意义。

检验的严格性; 检验的保守性

最严格的是t检验, 其次是Grubbs检验法, 最保守的是Dixon检验法。

二、监测结果的表述

- 用算术均数 (\bar{x}) 代表集中趋势
- 用算术均数和标准偏差 ($\bar{x} \pm s$) 表示测定结果的精密度
- 用 ($\bar{x} \pm s, Cv$) 表示结果
- 用均数置信区间表示结果

$$m = \bar{x} \pm t_{a,f} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (CL=95\%)$$

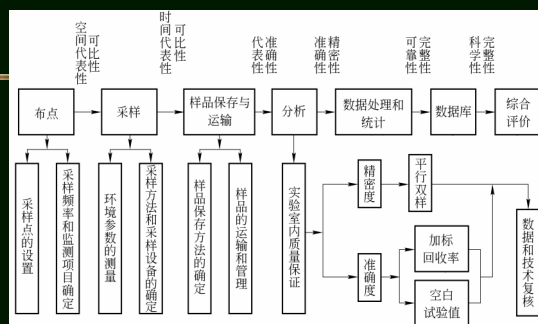
- 环境质量图表述结果

第五节 环境监测管理

一、环境监测管理的内容和原则

- 环境监测管理的具体内容: 包括监测标准的管理、监测点位的管理、采样技术的管理、样品运输、保存管理、监测方法的管理、监测数据的管理、监测质量管理、监测综合管理和监测网络管理等。监测技术管理的内容很多, 核心内容是环境监测质量保证。

- 原则: 实用、经济



环境监测质量保证系统控制要点

环境监测质量控制要点

监测系统	质量控制要点	质量控制目的
布点	1、检测目标的控制 2、监测点位及点数的优化	空间代表性、可比性
采样	1、采样次数和采样频率优化 2、采样工具、方法的规范化	时间代表性、可比性
运贮	1、样品运输过程控制 2、样品固定保存控制	可靠性、代表性
分析测试	1、分析方法质量控制 2、分析人员素质及实验室间质量控制	准确性、精密性、可靠性、可比性
数据处理	1、数据处理及检验 2、数据分布、分类管理	可靠性、可比性、完整性、科学性
综合评价	1、信息量及成果表达的控制 2、结论完整性及对策	真实性、完整性、科学性、实用性

二、监测的档案文件管理

为了保证环境监测的质量以及技术的完整性和追溯性, 应对监测全过程的一切文件 (包括任务来源、制订计划、布点、采样、分析.....数据处理等) 按严格制度予以记录存档。同时对所累积的资料、数据进行整理, 建立数据库。