

浅谈如何进行标准物质的期间核查

赵丽辉 杨红

刘亚东

(淄博市环境监测站,淄博 255040) (中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要 在环境监测领域,标准物质的期间核查没有统一、细化、规范的操作准则,导致其管理水平存在着较大的差异,为了减小这种差异,从资料搜集、台帐建立、核查种类、核查参数、核查方法、核查频度的合理选择、期间核查计划的制定实施等方面进行了分析探讨,使期间核查工作有了较强的操作性,保证了监测数据的准确、可靠。

关键词 标准物质 期间核查 计划

依据《检测和校准实验室认可要求》(ISO/IEC 17025:2005)准则,对通过实验室认可的环境监测实验室提出了标准物质期间核查的评审要求,实验室应定期对标准物质进行核查,以便采取适当的方法或措施,尽可能减少和降低由于标准参考物质校准状态失效而产生的成本和风险,及时发现测量设备和参考标准出现的量值失准及缩短失准后的追溯时间,有效维护实验室和顾客的利益。目前,通过国家实验室认可的环境监测实验室愈来愈多,而对ISO/IEC 17025:2005准则关于标准物质期间核查的理解和实施各有不同,目前还没有统一的、操作性强的标准方法,为此笔者参阅参考文献[1]中介绍的期间核查要求,结合环境监测实际工作特点,对环境监测标准物质期间核查的具体实施办法进行探讨。

期间核查是在相邻的两次校准(或检定)期间内进行核查,以验证标准物质(或设备)是否处于校准状态,确保分析结果的质量。在此仅讨论实验室有证标准物质、标准样品(或质控样),以及已开封正在使用的标准物质储备液、标准气体、固体标准物质等的核查。

1 期间核查计划

标准物质的期间核查计划是质量保证工作计划的重要组成部分之一,每个实验室所拥有的标准物质的数量不同,每一种标准物质对于测量结果的质量影响及稳定性等具有很大的差别,因此期间核查计划需要从质量活动的重要程度、成本和风险以及实验室资源和能力等因素综合考虑。为使期间核查更具可操作性,首先应制定标准物质期间核查计划(建立表一)。表一内容包括核查种类、核查频度、核查方法、核查参数、核查人员、判定依据、核查结论。核查计划应由有资质且经实验室授权的人员编制,并经过审批。

1.1 核查种类

在确定核查的种类时,首先应根据实验室检测能力范围,统计实验室所用标准物质及标准样品,分别建立管理台账,并对其领用和发放进行动态管理(建立表二)。表二内容包括标准物质名称及编号、批号、有效期、浓度不确定度、购买日期、入库数量、领用日期、领取数量、剩余数量、领用人、检测项目、样品来源。根据《环境监测管理》^[2]的规定,环境监测机构在填写测试能力一览表时应统一按环境要素(大项)分类:1. 水(地面水、地下水);2. 废水;3. 环境空气(含降水);4. 废气;5. 土壤、底质、固体废弃物;6. 噪声、振动、电磁辐射;7. 生物;8. 放射性;9. 海洋;10. 其它。实验室可根据具体情况作出“测试能力一览表”(建立表三)。表三内容包括环境要素、测试项目、测试方法依据、标准物质(名称、浓度、介质、有效期、保存条件)。

1.2 核查频度

应具体分析实验室内每一种标准物质的每一个参数,根据其对检测结果影响的程度确定核查的频度。

(1) 经常使用的、有效期较短的(如6个月)、对检测结果影响较大的一些标准物质应缩短核查间隔,严格核查标准,一旦出现分析结果可疑的情况,只需追溯至上次核查后的数据,以降低实验室的风险。如绘制工作曲线用的系列标准溶液、用于修正随时间变化而引起工作曲线的偏离用的标准物质(高、中、低浓度的标准物质)等。

(2) 不常使用的标准物质可以在每次使用前进行核查。

(3) 已有证据证明稳定性较好的,如未开封的有证标准物质,原则上只执行未开封标准物质的核

查方法。只要技术和经济条件允许,也可用有效的标准溶液与该标准溶液作比较,看两种溶液有无显著性差异。

(4)只用于加标回收试验的标准物质,核查其不确定度可能比其溯源性更有意义。

1.3 核查方法

(1)未开封有证标准物质(或标准样品)的核查

每年的一月,核查标准溶液或标准样品总台帐与标准参考物质证书上的编号、批号、有效期、浓度、不确定度、介质等是否相符;库存标准物质的数量、批号是否与标准溶液/标准样品台帐相符;本年度到期的标准物质是否都单独存放;是否有明显标识;同时将本年度到期的标准物质填写在表四中,并优先领用。表四内容包括标准物质名称及编号、标液/标样、购买日期、批号、有效日期、溶剂、数量、核查日期。对有效期较短的,如保质期在6个月的标准物质,可纳入年度到期的标准物质清单同等保管、使用,以防误用。帐、物管理的质量将直接影响到标准物质使用的有效性,所以帐物管理必须保证提供信息的准确无误。此外,还需核查标准物质证书上所规定的环境条件、储存方法、检测分析方法是否与实际工作相符。

(2)在用标准物质的核查

对已开封的液体、固体、气体标准物质的核查,可从本实验室实际条件出发,根据简便易行、经济合理的原则选择下述方法之一:送有资格的校准机构;测试标准样品;测试近期参加过水平测试且结果满意的样品、检测有足够稳定度的不确定度与被核查对象相近的实验室质量控制样品;与有证标准物质比对或与其它实验室间比对。

(3)实验室标准溶液的比对

如有必要还可进行有效性的核查,可采用不同标准物质间相互比对:如不同制造商,同一制造商的不同批号,用一级标准物质对二级标准物质进行核查等,或进行使用中间稳定性的检查,以确保标准物质质量值的准确性。核校标准溶液是开展实验室间质量控制的一项重要技术工作。当某种标准溶液需要进行期间核查时,只要技术和经济条件允许,可用标准参考溶液与实验室标准溶液同时作比较,看两种溶液有无显著性差异。首先应按照分析方法的浓度范围用相同的溶剂稀释标准物质和各自的标准溶液储备液至所需浓度。为能进行有效的核校,可使用接近分析方法测定上限的浓度。测定时可省略某

些前处理操作,但必须注意测定顺序的随机化。如以A代表标准参考溶液,B代表实验室标准溶液,则测定顺序应按A、B、B、A、…A、B、B、A的方式进行。测定次数(n)的选择应满足统计学对数据处理的要求。为此,可按照对两份溶液之间的差异要求(Δ)与分析方法标准差(s)的比值($\delta, \delta = \Delta/s$)决定。 δ 与 n 的选择见表1。

表1 δ 与 n 的对照表

$\delta = \Delta/s$	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2
n	106	74	42	27	20
$\delta = \Delta/s$	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
n	13	8	6	5	4

由于两份溶液的浓度相当,其测定结果可按等精度试验考虑进行统计处理。用 t 检验法评价测定结果是否存在差异。检验步骤如下:

(1)计算两份测定结果的均值及标准差: \bar{x}_A 、 \bar{x}_B 、 s_A 、 s_B 、 n_A 、 n_B ;

(2)比较两组测定结果的精度, $F = s_{\max}^2/s_{\min}^2$;

(3)当方差检验表明两组测定结果为等精度时,计算其合并方差 s_c^2 :

$$s_c^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}$$

(4)计算两组测定结果的均差的标准差:

$$s_{(\bar{x}_A - \bar{x}_B)} = \sqrt{s_c^2 \frac{n_A + n_B}{n_A n_B}}$$

(5)按照两均值之差与已知值的比较进行 t 检验,计算 t 值:

$$t = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B| - \Delta}{s_{(\bar{x}_A - \bar{x}_B)}}$$

将所得 t 值同给定显著性水平下的 t 临界值进行比较,以判断两份溶液的测定结果的差异是否符合要求。如无显著性差异,则两份标准溶液的核校符合要求。如有显著性差异,则实验室标准溶液存在系统误差,应及时找原因纠正,或重新配制标准溶液。

1.4 核查参数

核查参数包括种类、级别、介质、浓度(含量)、有效期、批号、账物相符、环境条件、储存方法、检测方法等。根据核查种类、核查方法的不同而有选择的进行核查。

(1)种类

实验室各检测项目所对应的标准物质。对新增检测项目所对应的标准物质或标准样品应及时纳入

核查管理范围,即是否及时更新表一、表二和表三。

(2) 级别

化学分析实验室常用的标准物质一般有国家一级标准物质、国家二级标准物质、工作标准物质、色谱纯、优级纯、分析纯等,根据测定方法或有关规定对标准参考物质准确度的要求,核查实验室是否选用了合适的标准物质级别。如在研制标准物质时必须使用一级标准物质,而在普通实验室的分析质量控制则可使用二级标准物质或工作标准物质,即依据检测方法,在满足工作的前提下最大限度地降低成本。该项工作也可放在标准物质的采购验收时去做。

(3) 介质

核查所用标准物质的介质是否满足监测方法对标准物质介质的要求。

(4) 浓度(含量)

根据监测方法要求,核查是否购买或使用了合适的储备液浓度(含量)及工作用标准溶液,它的选择将直接影响标准物质有效性的判定和核查频度的选定。

(5) 有效期、存放条件

依据检测方法或标准物质证书检查标准物质是否过期、存放条件是否满足要求。

(6) 检测分析方法

当有证标准参考物质证书上有检测分析方法要求时,要对照其证书核查实际使用的监测方法是否

与证书提供的相一致。

(7) 有效性

排除了标准物质证书上所规定环境条件、储存方法、检测分析方法等影响因素后,再进行有效性核查。

1.5 核查结果的判定依据

检测方法对该标准物质的要求是否满足;标准物质证书的要求是否满足;质量保证的有关要求是否满足;核查方法、核查参数、核查频度、核查种类的要求是否满足等。

1.6 核查结果

期间核查应是有计划的质量活动,核查结果应形成核查报告,核查结果应经授权的有资质的人员进行分析评估,提出是否准予继续使用和使用范围的建议,并经过实验室管理层审批通过

2 结语

只要熟练掌握以上几点要求,并参照执行,有一定实验室基础知识的人员便能很快胜任标准物质期间核查管理工作,同时也便于对环境监测质量保证和质量控制管理工作的监督和评估。

参考文献

- [1] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社,1994:347-348.
- [2] 吴邦灿. 环境监测管理[M]. 第2版. 北京:中国环境科学出版社,1997:384-385.

DISCUSSION ON PERIOD VERIFICATION OF REFERENCE MATERIAL

Zhao Lihui, Yang Hong

Liu Yadong

(Zibo Environment Monitoring Station, Zibo 255040, China) (CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT In the field of environmental monitoring, the period verification of reference material had no uniform, detailed, standard operation criterion, which led to the big differences in the level of management. In order to diminish such differences, analytical investigation and discussion were carried out in the regions such as information collection, ledger establishment, verification kinds, verification parameters, verification frequency, formulation and implementation of the period verification, which could guarantee the maneuverability of period verification and monitoring data effectiveness and accuracy.

KEYWORDS reference material, period verification, plan

英研制出纳米探针检测抗生素与细菌结合情况

英国伦敦纳米技术中心的研究人员研制出一种新型纳米探针,利用该纳米探针可以检测出某种抗生素药物是否能够与细菌结合,从而减弱或破坏细菌对人体的破坏能力,以达到治疗疾病的目的。这是科学家第一次将纳米探针运用于药物筛选。

人们在用抗生素治病的过程中,引起疾病的细菌很容易产生抗药性,从而使得抗生素失去药效。抗生素的作用原理是与致病细菌的细胞壁结合后破坏细胞壁的结构,使得致病

细菌死亡,一旦产生抗药性,细菌的细胞壁结构发生改变,细胞壁变厚,抗生素无法与细胞壁结合。

研究人员在一排纳米探针上覆盖组成细菌细胞壁的蛋白质,一旦抗生素与细胞壁结合,探针的表面重量就会增加,这一表面压力会导致纳米探针发生弯曲。通过对万古霉素药物的研究发现,抗药性细菌的细胞壁硬度是非抗药性细菌的1000倍。所以通过纳米探针探测出各种药物对细菌细胞壁的结构改变,筛选出对致病细菌破坏力最大的抗生素。

(高)