

痕量元素分析误差分布

湖北省地质局实验室 储亮 郭业勤

随机变量的分布有多种,如正态分布、对数正态分布、泊松分布、二项式分布、 t 分布、 F 分布、 χ^2 分布等,在随机变量的一切可能分布中,正态分布占有特殊重要的地位。分析化学中误差是属于随机变量,化学常量分析的误差分布一般都认为遵守正态分布的。

对痕量元素分析误差分布遵守或接近正

态分布有人提出疑议,并认为遵守或接近对数正态分布,已引起了较多的讨论。Thompson^[1] 认为大多数分析误差是接近正态分布,少数的误差虽呈偏态,尤其是正向拖尾。但拖尾的分布似乎与对数正态分布没有逻辑联系。

痕量元素分析误差分布不仅是一个理论问题,而且对数据处理、误差估算和质量鉴

控等都有实际意义。本文就近几年来在区域化探样品分析日常工作中积累的多元素多分析方法测定同一个样品的数据,并借用地质矿产部物探所和测试所研制的I级标样的数据,进行了汇总、统计,估算绘图和检验。

一、数据来源

在最近几年中,先后用三种原理不同、误差来源也不同的氩气氛垂直电极发射光谱法、等离子体直读光谱法(法国JY-38和JY-48光量计)和X-射线荧光光谱法(日本理学3080)进行水系沉积物中多元素快速定量分析。现将不同时间多人次进行日常分析样品中插入的II级标样(43GRD-37)的分析数据抽出,列表、汇总、统计、计算和检验。另外还借用I级标样(GSD1-8)1983公布的定值表中偏度数据。

二、统计、估算和检验

1. 绘制直方图 将积累的发射光谱法分析16个元素的156个数据,按含量分为14-20组统计每组数据频数、绘制浓度(或含量)-频数直方图和浓度(含量)对数一直方图。再以2S法则剔除异常值(约5%左右),绘浓度一直方图和浓度对数一直方图(图中“·”为剔除数),见图。

2. 异常值的剔除 在日常分析测试工作中,主要为偶然误差的不明显的系统误差。但也有少数明显的系统误差和过失误差。因此采用比较简便2S法则剔除异常值。在直方图和偏度峰度检验中均列出剔除异常值前后的频数直方图和检验结果。应该说以剔除异常值为准。

3. 偏度(g_1)和峰度(g_2)计算^[2,3]

$$g_1 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^3}{S^3} = \frac{\frac{\sum x_i^3}{N} - 3 \cdot \frac{\sum x_i}{N} \cdot \frac{\sum x_i^2}{N} + 2 \cdot \left(\frac{\sum x_i}{N} \right)^3}{\left(\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N} - \left(\frac{\sum x_i}{N} \right)^2} \right)^3}$$

$$g_2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^4}{S^4} = \frac{\frac{\sum x_i^4}{N} - 4 \cdot \frac{\sum x_i}{N} \cdot \frac{\sum x_i^3}{N} + 6 \cdot \left(\frac{\sum x_i}{N} \right)^2 \cdot \frac{\sum x_i^2}{N} - 3 \cdot \left(\frac{\sum x_i}{N} \right)^4}{\left[\frac{\sum x_i^2}{N} - \left(\frac{\sum x_i}{N} \right)^2 \right]^2}$$

式中S为标准偏差, x_i 为第i次分析数据; $\bar{x}$ 为N分析数据的平均值。

4. 检验范围

a. 当数据较多时($N > 100$)用下式检验

$$-2\sqrt{\frac{6}{N}} < g_1 < 2\sqrt{\frac{6}{N}}$$

$$-2\sqrt{\frac{24}{N}} < g_2 < 2\sqrt{\frac{24}{N}}$$

g_1 (偏度)和 g_2 (峰度)分别满足上述两个不等式时,可以认为其总体符合正态分布,为了便于列表直接比较和迅速判断可以简化和换算成

$$g_1' = g_1 / \left(2\sqrt{\frac{6}{N}} \right)$$

$$g_2' = g_2 / \left(2\sqrt{\frac{24}{N}} \right)$$

换算了的 $|g_1'|$ 和 $|g_2'|$ 如均小于1,可以认为其总体符合正态分布。

b. 当数据不够多时($n < 100$)用下列公式检验

$$-2\sqrt{\frac{6(n-2)}{(n+1)(n+3)}} < g_1 < 2$$

$$\sqrt{\frac{6(n-2)}{(n+1)(n+3)}}$$

$$-2\sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}} < g_2' < 2$$

$$\sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}}$$

同理, 上述两式可以换算为

$$g_1' = g_1 / (2\sqrt{\frac{6(n-2)}{(n+1)(n+3)}})$$

$$g_2' = g_2 / (2\sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}})$$

我们将发射光谱法的偏度和峰度以及取对数值后的偏度和峰度的计算数据列于表1中, 在检验中, 如 $|g_1'|$ 或 $|g_2'|$ 大于1时, 均认为不符合正态分布, 并以“*”表示。

I级标样的数据我们只进行了统计, 为了统一比较, 将原偏度数值按在检验范围所述原则, 进行了换算(换算后的数值与原数值差别不大), 列于表2中, 表中偏度(g_1')的绝对值小于1者认为符合正态分布。由于标样数据中未列出峰度值, 我们也未考虑。

结果与讨论

1. 从上表所列偏度和峰度检验结果看, 精密度差的分析方法(表1), 在剔除异常值前的数不接近正态分布; 精密度好的分析

方法则有半数或更多地符合正态分布。统计接近正态分布的约占81—86%。I级标样分析结果剔除异常值有95%符合正态分布。

2. 在ES、ICP、XRF分析方法测定22个痕量元素时, 其误差分布多数接近正态分布, 也基本上接近对数正态分布; 否定正态分布还缺少足够统计基础和理论依据。在所有项目中, 将来剔除的和已剔除的一并统计, 共计77项次, 其中有40项次符合正态分布。在这40项次中, 有32项次既符合正态分布也符合对数正态分布, 占80%。其余37项次为不符合正态分布。其中有8项次取对数值后则符合正态分布, 占21%。从以上情况看, 在痕量元素定量分析方法中, 如果符合正态分布的, 取对数值多数也符合正态分布, 但偏态分布与对数正态分布没有逻辑联系。并且可以认为在痕量元素分析误差分布中还有其它类型分布存在。

3. 在XRF法和ICP法中有极个别项目, 长期测定的精密度和准确度都很好, 但其误差呈正态分布。从总的的数据看, 在某批或某天或某时间内的误差极小, 不同批或不同天之间的误差也很小, 但后者与前者相比则有明显的极小偏倚。我们尚未进行统计、估

ES测定多元素的误差分布

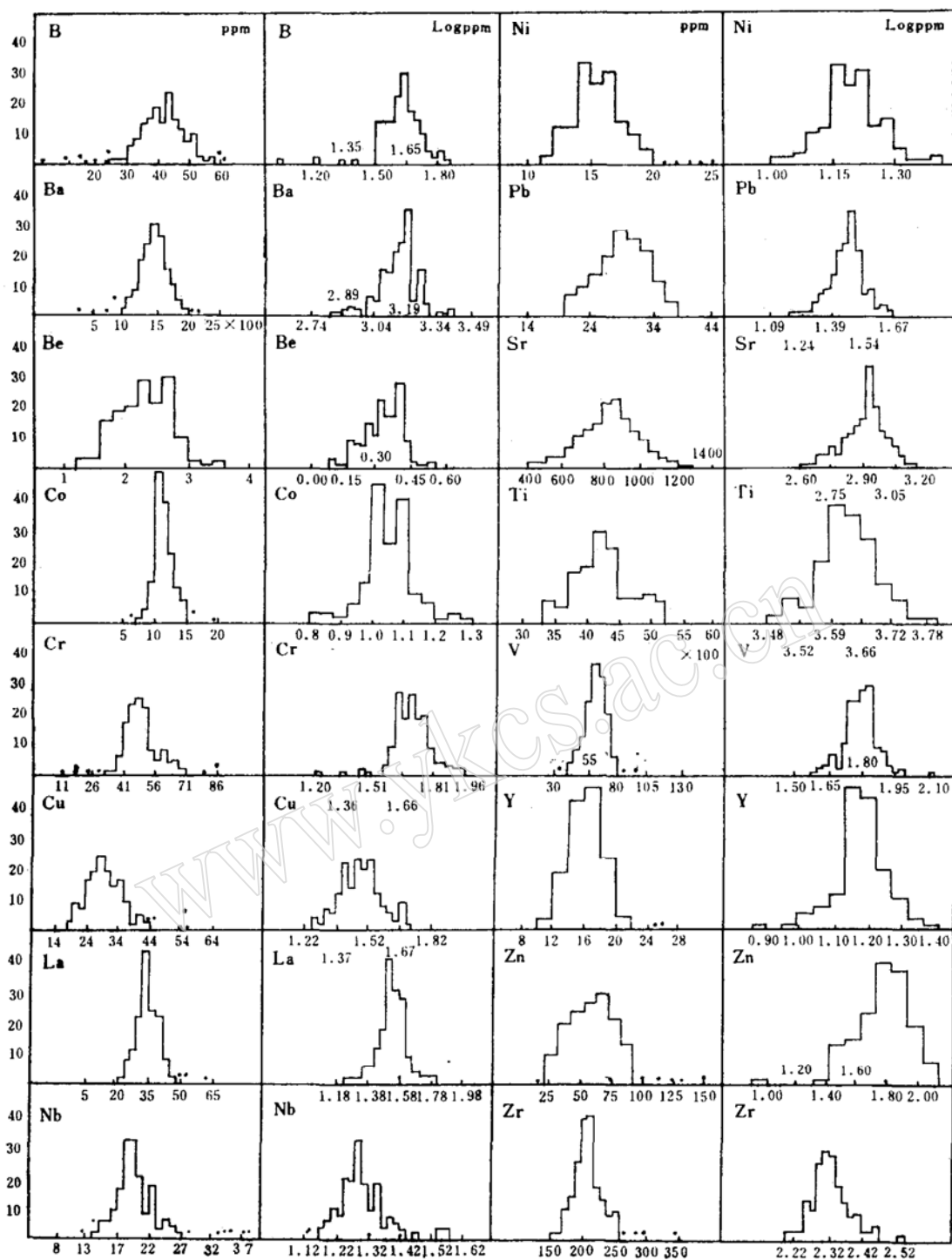
表1

元素	N	未剔除				已剔除				
		ppm		lgppm		剔除数	ppm		lgppm	
		g_1'	g_2'	g_1'	g_2'		g_1'	g_2'	g_1'	g_2'
B	150	-0.19	1.95*	-4.22*	2.79*	10	0.53	-0.29	-0.61	-0.02
Ba	156	1.11*	2.37*	-1.54*	1.86*	11	0.00	-0.31	-0.08*	0.05
Be	156	0.22	0.22	-1.62*	0.96					
Co	156	2.78*	3.40*	-0.11	2.10*	8	0.88	0.15	-0.24	0.34
Cr	156	2.10*	2.46*	-1.37*	4.65*	13	1.68*	0.26	0.70	-0.22
Cu	156	2.39*	1.41*	0.70	0.02	10	0.67	-0.42	-0.45	0.52
La	156	3.17*	5.95*	-0.52	3.38*	8	0.01	-0.13	-1.16*	0.17
Nb	156	5.09*	8.42*	1.73*	4.93*	7	1.20*	-0.11	0.35	0.34
Ni	156	2.36*	2.55*	0.59	1.07*	7	0.72	-0.13	-0.20	-0.25
Pb	156	0.94	1.26*	-1.18*	1.55*	9	-0.03	-0.35	-1.02*	-0.25
Sr	156	-0.11	0.08	-1.82*	1.01*					
Ti	156	1.92*	2.19*	0.56	0.95	8	0.03	0.28	-0.70	-0.12
v	156	4.25*	9.14*	0.88	2.67*	7	-0.16	0.07	-1.37*	0.50
Y	156	1.73*	2.47*	-1.13*	3.18*	9	0.88	0.62	-0.50	0.67
Zn	156	1.42*	0.70	-2.60*	3.48*	9	0.24	-1.02*	-1.30*	-0.62
Er	156	3.55*	4.68*	1.96*	1.86*	8	0.51	-0.48	-0.15	-0.39

表 2

I 级标样的误差分布

	GSD -									GSD -							
	1	2	3	4	5	6	7	8		1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	-0.36	0.87	-0.28	0.93	0.17	-0.29	0.00	0.09	P	-0.64	0.47	-0.41	0.47	0.44	0.18	0.40	1.33*
As	0.77	-0.76	0.68	-0.37	-0.01	0.01	0.23	0.39	Pb	0.04	0.60	-0.35	1.15*	0.37	0.85	0.41	0.26
B	-0.02	0.37	0.70	-0.48	-0.34	-0.07	0.40	-0.15	Pr	0.10	0.00	0.50	0.73	-0.56	-0.01	0.15	-0.05
Ba	-0.44	0.10	0.15	0.34	0.32	-0.62	0.33	0.66	Rb	0.31	1.06*	0.00	0.27	0.08	-0.02	0.32	0.31
Bc	0.51	-0.30	0.23	0.67	-0.52	1.12*	0.60	0.58	Sb	1.29*	1.16*	0.27	-0.56	-0.08	0.45	0.00	0.54
Bi	0.15	-0.58	-0.54	0.53	-0.29	0.24	0.36	0.64	Sc	0.05	-0.64	-0.41	-0.03	0.30	0.22	-0.28	-0.72
Cd	-0.50	0.55	0.39	0.32	0.12	0.41	-0.41	-0.25	Se	0.25	0.62	-0.20	0.45	0.40	0.30	-0.07	0.11
Ce	0.74	0.00	-0.44	-0.10	0.20	0.19	-0.10	-0.90	Sm	-0.20	0.17	0.15	0.26	-0.44	0.21	0.25	-0.90
Co	0.06	0.71	-0.04	0.86	1.16*	-0.34	0.20	1.20*	Sn	-0.15	0.66	-0.38	0.22	0.17	0.10	-0.11	-0.49
Cr	0.30	-0.57	0.52	0.16	0.92	-0.62	0.27	-0.65	Sr	-0.41	1.01*	0.98	0.17	0.74	-0.70	-1.29*	0.13
Cs	-0.02	-0.36	0.83	-0.56	0.28	1.14*	0.03	0.40	Ta	0.06	-0.11	0.58		0.31	0.19	0.37	0.48
Cu	0.36	0.14	-0.41	-0.05	0.95	0.00	-0.29	0.94	Tb	0.07	0.21	0.00	-0.35	0.30	0.08	0.29	0.37
Dy	0.45	-0.17	0.15	0.37	0.46	0.32	0.13	-0.15	Tc			-0.31	-0.56	0.07	0.10	0.37	0.54
Er	0.10	-0.06	-0.29	-0.12	-0.57	0.30	0.10	-0.39	Th	-0.11	-0.13	0.05	0.00	0.32	0.32	1.00*	-0.47
Eu	0.64	0.16	0.73	0.69	-0.01	0.43	0.37	0.53	Ti	-0.79	-1.05*	-1.29*	-0.67	-0.76	-0.41	0.37	0.31
F	-0.57	-1.51*	-0.16	-0.45	0.33	0.14	-0.31	0.32	Tl	0.08	-0.57	0.08	0.28	0.78	-0.25	0.74	0.30
Ga	-0.17	-0.58	0.40	0.60	0.40	-0.22	-0.23	0.15	Tm	0.17	-0.16	0.42	0.04	0.25	-0.23	0.23	0.57
Gd	-0.09	0.72	0.09	0.42	0.41	0.28	-0.37	-0.25	U	-0.08	-0.46	0.58	0.22	0.17	0.29	0.50	0.24
Gc	0.27	0.38	0.02	0.15					V	-0.30	-0.45	-0.26	-0.64	-0.00	-0.32	-0.07	0.14
Hf	-0.13	0.18	0.05	0.52	0.05	0.31	0.25	0.04	W	-0.31	0.13	-0.02	-0.52	-0.63	0.47	-0.02	0.32
Hg	-0.26	0.38	0.54	0.18	0.63	0.71	0.85	0.57	Y	0.24	-0.88	-0.15	0.99	0.81	0.33	0.12	0.27
Ho	-0.36	0.36	0.47	-0.06	0.50	0.21	0.27	-0.17	Yb	-0.17	0.68	-0.10	0.35	-0.22	0.46	0.71	-0.21
In	-0.28	0.39	-0.43	0.34	0.01	0.34	0.48	0.21	Zn	-0.31	0.30	0.18	0.80	-0.18	0.69	-0.25	0.40
La	1.31	0.23	0.45	1.13*	0.57	1.30*	0.05	0.39	Er	-0.55	-0.47	-0.16	0.19	0.15	0.36	-0.39	0.58
Li	0.28	-0.27	-0.45	-0.15	0.05	-0.45	-0.52	0.33	SiO ₂	-0.27	-0.35	-0.02	0.09	-0.48	0.09	-0.36	0.56
La	0.56	-0.02	0.24	0.57	0.03	0.58	0.37	0.12	Al ₂ O ₃	-0.29	0.07	0.82	-0.06	-0.63	0.39	0.36	-0.15
Mn	-0.17	-0.60	-0.56	0.10	-0.21	-0.80	-0.30	0.29	TiFe ₂ O ₃	0.16	0.05	0.02	0.21	-0.73	0.22	-0.51	0.49
Mo	0.26	-1.04*	0.15	1.17*	1.06*	-0.13	-0.06	-0.08	FeO	-0.28	-0.36	-0.03	-0.26	-0.53	0.46	-0.54	0.66
Nb	0.11	-0.45	0.15	0.94	0.86	0.42	0.43	1.02*	MgO	-0.61	0.47	0.37	0.48	0.28	0.89	0.65	0.64
Nd	-0.26	-0.18	0.00	0.39	-0.47	0.53	0.32	-0.72	CaO	0.15	0.88	0.81	-0.45	0.66	0.33	-0.57	0.47
Ni	-0.79	1.69*	0.54	0.23	0.28	0.51	0.49	0.78	Na ₂ O	-0.60	-0.45	0.72	0.99	0.85	-0.28	0.26	0.35



ppm或Log ppm与测定频数的直方图

算和检验, 这样的误差估计有可能接近泊松分布。

4. 本文中所积累的分析数据均为同一个Ⅱ级标样(43 GRD. 37), 被测元素含量

均高于或稍高于检出限, 对于含量低于检出限或接近检出限的样品分析误差分布我们尚未考察和研究。

5. 地质矿产部物探所和测试所研制的8

个水系沉积物样品,虽然由许多实验室采用的不是相同分析方法,但是这些实验室在提交分析数据之前,都不同程度地对所采用的分析方法进行了试验或验证,并且都是有经验的分析家进行认真分析的。因此,其准确度和精密度均比较好,可以作为接近等精度测量,其误差作为随机变量,来源于同一总体。其误差分布呈正态分布。从偏度检验489次中, $|g_1'| \geq 1$ 者仅有23次,占4.7%。

为了在质量监控和质量评估中,主要参数计算、检验的简便和通用起见;为了遵循国际上常规;为了在国内外分析化学文献上交

流和对比;为了符合地质实验室的情况,我们认为误差分布仍然以正态分布为基础,使用有关公式计算质量参数误差和偏差,并以相应的单位表示。

参考文献

1. Thompson, M., et al.,: Analyst, 105, 1188 (1980)
2. 周华章:《工业技术应用数理统计学》下册 333—337人民教育出版社 1964年
3. Gramer: Mathematical Method of Statistics, 386页

The Error Distributions of Trace Element Analysis

Chu Lang-chai

This paper deals with the error distributions of trace elements analysis, such as data processing, estimation of error, and quality monitoring. The author suggests to calculate the statistic parameters errors and deviations of real sample analysis by formulas based on the normal distribution and then expressing them in corresponding units,