

文章编号: 0254-5357(2007)05-0409-04

砂质土壤组分检测能力验证结果分析

甘露, 王苏明, 吴晓军

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要:对中国实验室国家认可委员会(CNAL)编号为CNAL T0242的砂质土壤中Cu、Pb、Zn、Mo、V五组分测试结果进行统计, 采用稳健统计法, 根据Z比分数评判各实验室的测试结果。通过对CNAL T0242能力验证结果分析, 客观反映参加实验室的测试能力和测试水平。

关键词:砂质土壤; 检测; 能力验证

中图分类号: O213.1; O212 文献标识码: B

Evaluation on the Analytical Results of Sandy Soils in the Proficiency Testing Program

GAN Lu, WANG Su-ming, WU Xiao-jun

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Analytical data for elements of Cu, Pb, Zn, Mo and V in sandy soil samples in the Proficiency Testing (PT) Program (CNAL T0242) held by the China National Accreditation Committee for Laboratory (CNAL) were studied. The purpose of this PT is to evaluate the testing ability and technical levels of the geological laboratories in China. Robust Statistics, a convenient and international and regionally accepted statistical method and Z-scores are used for evaluating the testing results. The evaluation result reflects objectively the testing ability and technical levels of each geological laboratory.

Key words: sandy soil; test; proficiency testing

砂质土壤中Cu、Pb、Zn、Mo和V等组分是矿产资源勘察评价、生态地球化学调查评价和地学研究领域进行样品分析的常规检测项目。在我国目前正在进行的生态地球化学调查评价和土地质量评价中, 砂质土壤中Cu、Pb、Zn、Mo和V等组分均是重要的评价指标, 这在客观上要求相关地矿实验室应具备准确测试砂质土壤中这些组分的能力。

实施中国实验室国家认可委员会CNAL T0242能力验证计划旨在了解我国相关地矿实验室对砂质土壤中Cu、Pb、Zn、Mo和V等组分检测的整体水平和技术能力, 提高该领域检测数据的有效性和可比性, 为国家相关部门对地矿实验室管理和

CNAL认可提供有效信息。近年来, 国内许多地矿实验室已经通过或正在准备申请通过中国实验室国家认可委员会(CNAL)的认可申请^[1], 本次能力验证计划也为参加实验室提供了一个评估和证明其出具数据可靠性的客观手段, 是参加实验室相应技术能力的有效证明。它不仅可以作为实验室认可、认证及管理机构判定参加实验室相应技术能力的依据, 而且可以作为实验室通过外部措施对实验室内部质量控制程序的补充。本文采用方便并为国际和区域承认的稳健统计法, 对CNAL T0242砂质土壤组分的检测结果进行统计分析。

收稿日期: 2006-11-09; 修订日期: 2006-12-07

基金项目: 国家科技基础条件平台项目——全国分析测试体系的建立与完善[FC(03-04年度)-01]

作者简介: 甘露(1968-), 女, 重庆市人, 副研究员, 从事计算机在分析化学中的应用研究。E-mail: ganlu@cags.net.cn。

1 能力验证计划设计

本项能力验证计划依据 CNAL 的相关能力验证规则和程序进行 ,由 CNAL 组织 ,国家地质实验测试中心负责具体实施。

根据 CNAL 能力验证政策的规定 ,实验室在获得认可之前应至少参加一次有效的能力验证活动 ;实验室在获得认可之后 ,其每一个主要认可学科的每一个子领域 ,每 4 年内至少参加一次有效的能力验证活动^[2]。

本次能力验证计划设计检测项目为 5 个元素 : Cu、Pb、Zn、Mo 和 V ,不限定检测方法 ,要求各实验室采用日常对外报告结果的检测方法 ,并在结果报告中注明。如采用标准方法 ,应标明标准号 ,如采用非标准方法 ,应提供操作规程 ,包括样品处理方法(酸溶、碱熔或压片等)和仪器检测方法(如 X 荧光光谱法或等离子体发射光谱法、等离子体质谱法等)等相关信息。要求实验室对每个样品中的每个项目报出结果。个别实验室因某些原因 ,未报告检测结果或仅报告了部分项目的检测结果。检测样品均按相关规范要求制备。测试样品在发送前统一进行均匀性检验 ,检验结果显示样品均匀性良好 ,从而确保本次计划实施过程中出现的离群值不是由于样品的差异所致。为了评审实验室间和实验室内的差异 ,本次能力验证计划采用分割水平样品设计^[3] ,提供两个砂质土壤样品 ,样品编号分别为 T0242 A 和 T0242 B ,每个样品质量约 10 g。

2 结果统计

采用稳健统计法进行统计参数汇总及 Z 比分数计算。稳健统计法的统计参数主要有 :结果总数 (N) ,中位值 (X_m) ,标准化四分位间距 (Norm IQR) ,稳健变异系数 (Robust CV ,以下简称稳健 CV) ,极小值 (X_{min}) ,极大值 (X_{max}) 和变动范围 (Range)。用 X_m 作为公议值 ,Norm IQR 值作为允许离散度 ,它们是最主要的统计参数。稳健统计法将极端数据对统计结果的影响降至最低 ,是检测实验室能力验证中较常采用的方法 ,在参加实验室数量较多的情况下 ,可采用稳健统计法给出严格的评价结果^[4]。其中 :

标准化四分位间距 :

$Norm\ IQR = 0.7413\ IQR = 0.7413(Q3 - Q1)$,其中 Q3 为上四分位值 ,Q1 为下四分位值。

稳健变异系数 :

$$Robust\ CV = Norm\ IQR \times 100\% / X_m$$
$$Z = (结果 - 中位值) / Norm\ IQR$$

实验室间 Z 比分数 (Z_B) :

$$Z_B = [S - 中位值(S)] / Norm\ IQR(S)$$

实验室内 Z 比分数 (Z_W) :

$$Z_W = [D - 中位值(D)] / Norm\ IQR(D)^{[5]}$$

式中 S 为结果对的标准化和 ,D 为结果对的标准化差。

统计结果给出了检测结果统计处理 Z 比分数序列直方图和尧敦图 ,可以清晰地看到实验室间的差异 ,并对参加实验室的检测能力状况进行判断。

3 结果分析

本次能力验证计划共有 45 个实验室报名参加 ,44 个实验室在规定时间内报出了检测结果。这些实验室主要来自地质矿产(38 个)、有色金属(3 个)、核工业(2 个)和化工(1 个)等系统。在 44 个实验室中有 8 个实验室通过 CNAL 认可 ,占参加实验室总数的 18.2%。

3.1 参数分析

测量数据的统计参数汇总见表 1 ,标准 IQR 值是指上四分位数与下四分位数之差 ,包括全部观察值的一半 ,数值越大分散程度越大 ;反之 ,分散程度越小。由表 1 标准 IQR 数据可见 ,数据分散程度小 ,相对集中 ,参加实验室的差异不是很大 ,稳健变异系数介于 2.79% ~ 8.12% ,说明参加实验室的整体水平较高 ,Mo 项目 A、B 两个样品的变异系数分别为 8.12% 和 7.56% ,反映了参加实验室测试水平的差距较大。

表 1 检测结果统计参数汇总表
Table 1 Statistic data of testing results

检测项目	样品编号	结果数 (N)	$w_B / \%$				标准 IQR	稳健 CV / %
			中位值	最小值	最大值	变动范围		
Cu	A	44	17.55	15.10	20.45	5.35	0.96	5.49
	B	44	14.95	12.66	17.00	4.34	0.70	4.66
Pb	A	44	32.30	20.00	38.35	18.35	1.72	5.32
	B	44	32.55	28.30	40.60	12.30	2.08	6.38
Zn	A	44	50.55	42.40	56.52	14.12	2.08	4.11
	B	44	84.70	78.40	95.60	17.20	3.56	4.20
Mo	A	40	3.29	1.60	4.18	2.58	0.27	8.12
	B	40	2.06	1.10	2.30	1.20	0.16	7.56
V	A	40	54.65	37.0	60.0	23.0	1.96	3.58
	B	40	84.99	70.0	106.3	36.3	2.37	2.79

3.2 Z 比分数序列直方图分析

图 1 为 Z 比分数序列直方图(以 Zn 元素的 Z_B 为例),图中按照大小顺序显示每个实验室的 Z 比分数,直条的高矮表示 Z 比分数值的大小,直条上的数字表示参加实验室的代码。实验室利用 Z 比分数序列直方图能直观地与其他实验室的能力进行比较,可清晰地看到实验室间结果的差异,并对实验室的能力进行比较。

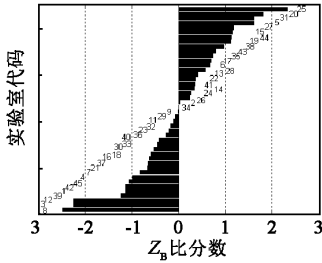


图 1 Z 比分数序列直方图
Fig.1 Histogram of Z-scores sequence

3.3 尧敦图分析

图 2 为 Mo 元素样本对 A 和 B 的尧敦图,由图中垂直相交的两条中位值线所分割的区间及各实验室结果(黑点)的分布可知,元素 Mo 样品 A 和 B 的结果都大于中位值的分布在右上像限,都小于中位值的分布在左下像限,大多数黑点分布在这两个区间,说明大部分实验室具有明显的系统误差,这些实验室需要减小系统误差。

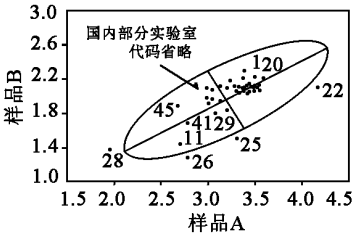


图 2 样品对 A 和 B 的尧敦图
Fig.2 Youden chart for sample pair of A and B

结果(黑点)分布在两条中位线左上像限的,表明这些实验室的结果对样品 B 结果偏高,对样品 A 结果偏低,分布在右下像限的黑点,表明这些实验室的结果对 A 样品结果偏高,对样品 B 结果偏低,一般由随机误差所引起。处于椭圆之外的黑点,表明这些实验室的随机误差分量较大,明显高于其他参加验证的实验室,需要减小随机误差。

3.4 能力的评价和分析

稳健统计法中把离群的准则定义为所有 Z 绝对值大于 3 的结果或结果对,即 $Z \geq 3$ 或 $Z \leq -3$ 。 $Z_B \geq 3$ 表明实验室间结果/结果对都太高, $Z_B \leq -3$ 表明实验室间结果/结果对都太低。 $Z_w \geq 3$ 表明实验室内样品 A、B 测定结果间的差值太大,且相对于中位值是在“相同的方向”, $Z_w \leq -3$ 表明实验室内样品 A、B 测定结果间的差值太小,且相对于中位值是在“相反的方向”。具体的离群实验室情况见表 2。

表 2 各项目的检测能力统计结果汇总^①
Table 2 Statistics of proficiency testing results for individual element

Z 比分数	Cu		Pb		Zn		Mo		V		平均/%
	结果数	比例/%	结果数	比例/%	结果数	比例/%	结果数	比例/%	结果数	比例/%	
$ Z_B \leq 2$	38	86.4	38	86.4	40	90.9	34	85.0	35	87.5	87.2
$2 < Z_B < 3$	6	13.6	3	6.8	4	9.1	4	10.0	2	5	8.9
$ Z_B \geq 3$	0	0	3	6.8	0	0	2	5.0	3	7.5	3.9
$ Z_w < 2$	41	93.2	41	93.2	41	93.2	35	87.5	34	85.0	90.4
$2 < Z_w < 3$	1	2.3	0	0	2	4.5	2	5.0	1	2.5	2.9
$ Z_w \geq 3$	2	4.5	3	6.8	1	2.3	3	7.5	5	12.5	6.7

① Cu、Pb、Zn 的结果数为 88 个,Mo、V 为 80 个。

由表 2 汇总结果可见：
(1) 5 个检测项目的实验室间 Z 比分数(Z_B)满意率在 85% ~ 90.9%, 平均满意率为 87.2%, 实验室内 Z 比分数(Z_w)满意率在 85.0% ~ 93.2%, 平均满意率为 90.4%, 显示参加实验室对 5 个常规项目的检测能力总体较好。

(2) 5 个检测项目的实验室间 Z 比分数(Z_B)满意率顺序为 $Z_n > V > Pb、Cu > Mo$ 。实验室内 Z 比分数(Z_w)满意率顺序为 $Cu、Pb、Zn > Mo > V$ 。
(3) V 项目的实验室间 Z 比分数(Z_B)满意率好于实验室内 Z 比分数(Z_w)的满意率, $Z_n、Pb、Cu、Mo$ 项目的实验室内 Z 比分数(Z_w)满意率好

于实验室内 Z 比分数(Z_B)的满意率。

在进行能力验证的统计分析时,对所有参数(项目)而言还必须汇总各参加实验室的能力验证结果,以及在该次能力验证活动中能力属于同类型(满意、需复查、不满意)的实验室占参加实验室总数的比例,为能力验证的统计分析提供数据,这时需采用表 3 所示的各实验室能力验证结果统计信息。

由表 3 可知,该次能力验证的总体情况尚属理想。40 家参加的实验室对 5 个检测项目全部报出了检测结果,且检测结果皆为满意值的实验室为 22 家,占总数的 55%;检测结果无离群值,但含有复查值的实验室有 8 家,占总数的 20%;检测结果有一项和三项离群值的实验室分别各有 2 家,各占总数的 5%;而有两项离群值的实验室有 6 家,占总数的 15%。

表 3 各实验室的能力验证结果统计
Table 3 Statistics of proficiency testing results for individual labortory

结果	实验室代码	共计	所占比例/%
全部 $ Z \leq 2$ 的实验室	2, 6, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23, 24, 27, 29, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 43, 44	22	55
无离群但含有 $2 < Z < 3$ 的实验室	1, 3, 9, 12, 20, 30, 33, 45	8	20
全部 $ Z $ 中有一项离群值的实验室	5, 22	2	5
全部 $ Z $ 中有两项离群值的实验室	4, 10, 11, 25, 26, 40	6	15
全部 $ Z $ 中有三项离群值的实验室	8, 28	2	5

3.5 离群值原因分析

由表 3 只能看出能力验证的总体情况,但要分析产生离群结果的原因,更主要是结合各项目检测能力的分析结果。产生离群结果的可能原因主要包括以下几个方面:

(1) 本次能力验证计划中,参加实验室采用的检测方法绝大部分是成熟可靠的,方法掌握应用也较好,少数实验室出现有问题和不满意的结果,其原因是在于检测人员对方法掌握的熟练程度、仪器状态或其他自身因素影响所致。

(2) 实验室间的 Z 比分数(Z_B)出现有问题和不满意结果的原因之一是工作标准未进行有效的溯源或没有准确校准仪器。

(3) 实验室内的 Z 比分数(Z_W)出现有问题和不满意结果的原因之一是仪器不稳定或两个样品的测定条件不一致(不同时间、不同人员或不同仪器)。

要得到准确的能力验证结果仅仅靠对实验方法本身的控制是不够的。影响检测结果的因素很多,诸如实验人员对检测项目的了解,样品采用的代表性,样品制备、分解和检测过程各环节的控制,仪器设备、环境设施是否符合实验要求,量值溯源,样品管理,检测方法,数据处理,人员素质等。为了保证检测报告的质量,必须对影响因素进行全面控制,范围应涉及样品检测的全过程。也就是说,应以体系的概念去分析、研究上述实验工作中各项要素(包括直接的与间接的影响因素)相互联系和相互制约的关系,只有整体优化,才能取得令人满意的检测结果。换言之,应按系统学的原理建立起一个体系,使对可能影响结果的各种因素和环节进行全面规范、管理和控制,使这些因素都处于受控状态,从而保证检测结果准确可靠。

4 结语

CNAL T0242 能力验证有效评价了参加实验室检测砂质土壤中 Cu、Pb、Zn、Mo、V 五组分的技术水平和能力,确定和核查了实验室对这些项目的检测能力,为提高实验室测量数据的可比性、纠正实验室存在的问题、提高实验室的测试能力提供了保证,可有效促进参加实验室的检测技术能力和管理水平的进一步提高。同时,为了保证能力验证的科学性和准确性,对于分析化学检测,经常性的、较大范围的能力验证试验是非常必要的。

5 参考文献

[1] 贺甬,韩秀卿,彭立新.地矿实验室认可及实施基本要求[J].岩矿测试,2005,24(3):212-216.
[2] 中国实验室国家认可委员会.能力验证规则 CNAL/AR07[Z].
[3] 马冲先.能力验证及其评价[J].理化检验:化学分册,2005,41(11):861-864.
[4] 符颖操,罗茜.实验室间比对结果分析统计方法的探讨[J].理化检验:物理分册,2005,42(6):295-299.
[5] 王承忠.实验室间比对的能力验证及稳健统计技术.第五讲 稳健统计技术(一)[J].理化检验:物理分册,2004,40(11):589-593.