

介绍一种控制土壤环境分析质量的方法

分析质量控制图

杨 国 治

(中国科学院南京土壤研究所)

质量控制图首先是在工业部门为控制生产过程和产品质量而发展起来的。目前我国的工业生产部门也大力开展质量控制与管理工作。近年来国内外的环境分析实验室也先后开展了环境样品的分析质量控制工作^[1,2]。其目的就是要将样品的分析误差控制在允许限度,保证分析结果有一定的精密度和准确度,使分析数据达到所要求的质量。我们在土壤环境背景值的研究工作中,曾采用了质控图的方法来控制分析数据的质量,并且认为这是获得正确数据的一个重要环节,所以希望在土壤常规分析实验室中也能开展分析质量控制工作,为此将我们用的分析质控方法介绍如下。

控制图的基本组成是横轴为分析日期或分析样品的次序,纵轴为要控制的统计量。中心线为受控制的统计量的总体平均值,上下控制限,上下警告限,上下辅助线是评定分析质量和采取措施的依据。

在日常分析工作中,经常需要对分析的准确度,精密度和空白值进行质量控制。

一、准确度控制图

分析的准确度是指测得试样中某成分的平均值与其真值之间的符合程度,主要决定于系统误差。由于试样中的真值实际上是不可知的,所以,在土壤环境分析中,以百分回收率控制图控制准确度比较实用。如以P表示百分回收率,P的计算方法分为两种情况。当用标准样品作为控制样时为: $P = \frac{\text{测定值}}{\text{保证值}} \times 100\%$

当采用加标样分析时为: $P = \frac{\text{加标样测定值} - \text{未加标样测定值}}{\text{加入标准的量}} \times 100\%$

在日常分析中,累积至20个左右的回收率,即可按下式求出平均回收率P和回收率的标准差 S_p ,设有n个回收率数据则:

$$P = \sum_{i=1}^n P_i / n \quad S_p = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (P_i - P)^2 \right] / (n-1)}$$

求出P和 S_p 之后,再按下式分别计算:

- (1) 上下辅助线: $P \pm S_p$
- (2) 上下警告限: $P \pm 2 S_p$
- (3) 上下控制限: $P \pm 3 S_p$

以P为中心线即可绘成准确度控制图。下面以原子荧光法测定土壤中砷的回收率(表1)为例,说明绘制准确度控制图的方法,根据表1计算如下:

$$P = 100.1 \quad S_p = 3.36$$

$$P \pm S_p = 100.1 \pm 3.36$$

$$P \pm 2S_p = 100.1 \pm 2 \times 3.36$$

$$P \pm 3S_p = 100.1 \pm 3 \times 3.36$$

根据计算结果绘成准确度控制图(图1)。控制图绘成后,将表1中的20个数据点入图中以检查是否全部落在控制限内,尚可检查点的分布是否合适,是否存在失控的倾向等。可见所有的点全部都在控制限内,落在 $P \pm S_p$ 范围内的点为15个,占总数20个点的75%,大于68%,故分布合适,此图可以于日后的分析工作中,用来检查分析的准确度。

表1 砷的回收率(%)

序 号	回收率	序 号	回收率
1	92.5	11	99.3
2	98.1	12	99.0
3	99.4	13	107.4
4	104.0	14	104.5
5	103.1	15	100.0
6	97.1	16	100.3
7	101.6	17	98.2
8	101.0	18	100.7
9	102.5	19	100.8
10	95.1	20	97.5

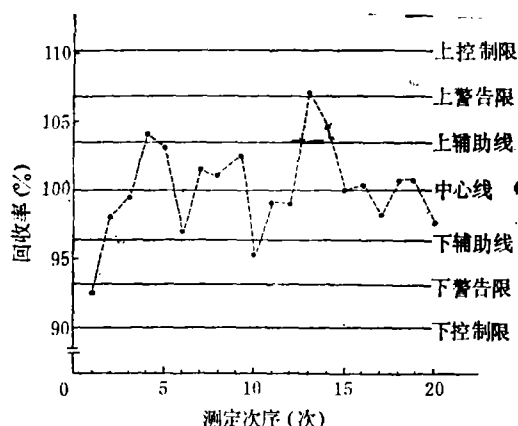


图1 准确度控制图

二、精 密 度 控 制 图

分析方法的精密度是应用该方法,对某种试样反复进行多次测定所得结果之间的重复程度,它是由偶然误差决定的。一般在土壤环境中,常固定一个土样作为控制样,采用双份控制样同时进行分析20次,利用控制样的两个分析结果的差值,绘制极差控制图或均数极差控制图来控制分析的精密度。后者能同时观察到均数和极差两者的变化情况和变化趋势。只要其中二者之一超出控制限,即认为是失控,并检查纠正,重新进行测定。

均数控制部分:

$$(1) \text{中心线(土样中某成分的平均含量):} \quad \bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i / n \quad (n \text{ 为测定次数})$$

$$(2) \text{上下控制限: } \bar{X} \pm A_2 R \quad (A_2 \text{ 为系数, } R \text{ 为极差均值})$$

$$(3) \text{上下警告限: } \bar{X} \pm \frac{2}{3} A_2 R$$

极差控制部分:

$$(1) \text{控制基线(极差的平均值): } \bar{R} = \sum_{i=1}^n R_i / n$$

$$(2) \text{上控制限: } D_4 \bar{R} \quad (D_4 \text{ 为系数})$$

$$(3) \text{上警告限: } \bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R})$$

上列的 A_2 和 D_4 可从表2中查得。

下面以原子吸收光谱法测定土样中的Co为例(表3)说明利用均数和极差绘制精密度控制图的方法。

根据表3计算如下:

$$\bar{X} = 9.85 \quad R = 0.42$$

$$\text{均数上下控制限: } 9.85 \pm 1.88 \times 0.42$$

$$\text{均数上下警告限: } 9.85 \pm \frac{2}{3} \times 1.88 \times 0.42$$

$$\text{极差上控制限: } 0.42 \times 3.27 = 1.37$$

$$\text{极差上警告限: } 0.42 + \frac{2}{3} (1.37 - 0.42) = 1.05$$

根据上面的计算结果绘制的精密度控制图如下(图2)。

表2

质控图系数表*

(每次测定N个平行样)

N	2	3	4	5	6	7	8
A_2	1.88	1.02	0.73	0.58	0.48	0.42	0.37
D_4	3.27	2.58	2.28	2.12	2.00	1.92	1.86

* 湖南环保所等: 湘江谷地土壤背景值分析质量控制(内部资料), 1985。

表3

控制样的含钴量

(ppm)

序号	x_1	x_2	$\bar{x}$	R	序号	x_1	x_2	$\bar{x}$	R
1	10.0	9.8	9.9	0.2	11	10.0	9.6	9.8	0.4
2	9.8	9.6	9.7	0.2	12	9.8	10.0	9.9	0.2
3	9.9	9.6	9.75	0.3	13	10.2	10.0	9.6	0.8
4	10.0	9.5	9.75	0.5	14	9.4	10.2	9.8	0.8
5	9.8	9.6	9.7	0.2	15	9.8	10.0	9.9	0.2
6	10.4	9.5	9.95	0.9	16	9.7	10.0	9.85	0.3
7	10.3	10.0	10.15	0.3	17	9.9	10.5	10.2	0.6
8	9.7	9.9	9.8	0.2	18	9.7	9.9	9.8	0.2
9	10.2	9.4	9.8	0.8	19	10.2	10.0	10.1	0.2
10	10.2	9.4	9.8	0.8	20	9.7	9.5	9.6	0.2

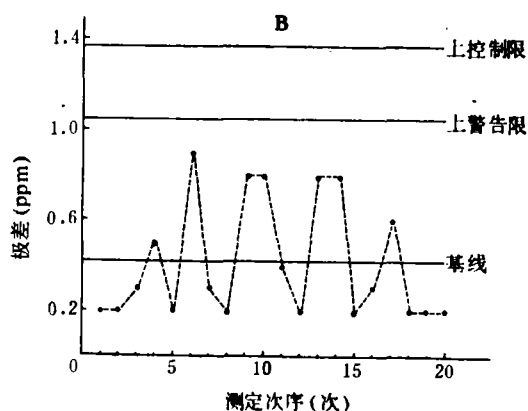
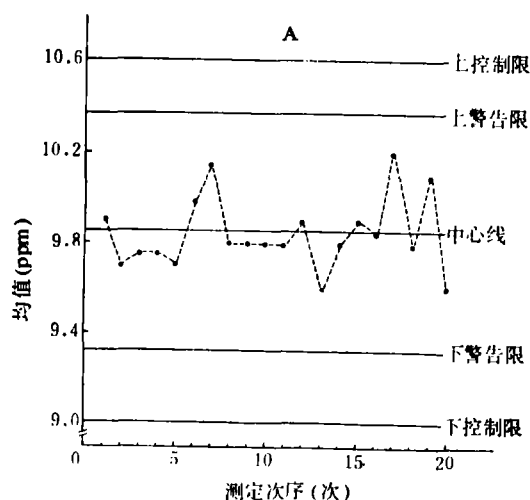


图2 精密度控制图

三、空白值控制图

土壤环境分析项目多半是微量分析, 由于样品的测定值较小, 空白值的大小及其分散程度往往会影响到分析结果的精密度及分析方法的检出下限。不应因为它总是要从测定值中减去而忽视它的大小和重现性。空白值的控制样实际上就是试剂空白, 其控制图与极差部分的相似, 没有下限, 因为空白值愈小愈好。当实测空白值稳定的低于控制基线时, 说明测试水平有所提高, 可用较低的空白值取代原来较大的空白值重新计算绘制空白值控制图(图3);

(1) 控制基线(空白值的均数): $\bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i / n$ (n为测定次数)

(2) 上辅助线: $\bar{X}_0 + S_0$

(3) 上警告限: $\bar{X}_0 + 2S_0$

(4) 上控制限: $\bar{X}_0 + 3S_0$ (S_0 为空白值的标准差)。

下面以原子荧光仪测定土壤中砷的空白值为例(表4)说明空白值控制图的绘制方法:

$\bar{X}_0 = 10.55$ $S_0 = 3.03$

上辅助线: $10.55 + 3.03 = 13.58$

上警告限: $10.55 + 2 \times 3.03 = 16.61$

上控制限: $10.55 + 3 \times 3.03 = 19.64$

表4 砷的空白值(峰值)

序号	x	序号	x	序号	x
1	6	8	14	15	13
2	8	9	13	16	6
3	10	10	10	17	12
4	15	11	15	18	11
5	11	12	10	19	7
6	10	13	12	20	5
7	9	14	14		

四、质控图的使用方法

当合格的控制图绘制成之后, 在日常的分析工作中, 需将每次的回收率、控制样的极差、测定值和空白值等分别点入各项控制图中相应的位置上, 以检查分析质量。

1. 如此点位于中心线附近、上下警告线之间的范围内, 表明分析过程正常。

2. 如此点超出上述范围, 但仍落在上下控制限之内, 则显示分析质量下降, 可能存在失控的倾向而应进行初步检查并采取适当措施。

此外, 如出现下列情况之一, 也应怀疑存在失控倾向, 须进行初步检查并采取适当措施: (1) 相邻四点中有三点超越一侧辅助线。(2) 相邻六点位于中心线一侧。(3) 相邻十点中有八点位于中心线一侧。

3. 如此点落在上下控制限之外, 则表明分析过程失去控制, 应停止分析, 本批样品的分析结果作废, 检查原因, 直到问题得以解决再继续进行分析。

如出现以下情况之一时, 也应该认为是失控, 而同样要认真检查原因, (下转第104页)

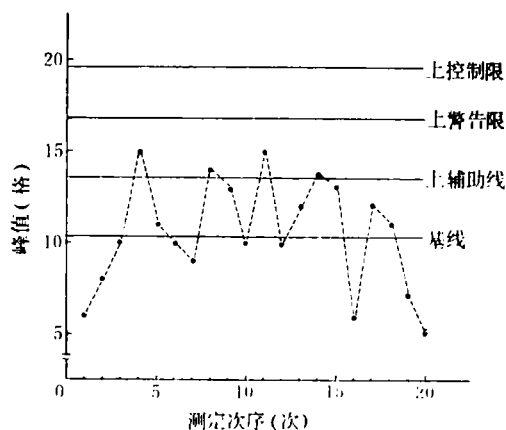


图3 空白值控制图

特里尔大学土壤侵蚀研究站,应用自动化装置(MEDES3和DATA-BOX 16K-RAM),自动记录降雨量和径流量,并将这些结果直接输入电子计算机,进行数据处理。为了将来应用需要,这些资料亦可储存在软盘里。通过APPLE II E计算机运算,软件部分可用来计算降雨动能,通用土壤流失方程式(USLE)中的R—因子值、径流量和径流曲线,并迅速得到这些数据。这种自动装置在无人照料情况下,可持续工作5—6周。

近十余年来,西德广泛应用遥感技术编制土壤侵蚀图,监测水土流失动态、风沙迁移动向和防风固沙措施的效益等,均取得了较好的结果。

五、体会

(一)西德的水土流失尽管不甚严重,但对土壤侵蚀和水土保持研究相当重视,各研究单位和生产部门从不同的学科领域进行研究,把研究成果及时提供给政府有关部门,使认识到在生产建设的同时,必须搞好水土保持,预防水土流失,这样才能维持良好的生态平衡,有利于正常生产的进行。

(二)土壤侵蚀研究水平还是比较高的,特别在侵蚀量自动监测方面更较先进,值得我们学习,但在一些小区试验中,观测仪器还比较简陋,采样方法也较粗糙。

(三)土壤侵蚀的研究方向比较明确,内

容也较实际,结合国家、州、地区的生产实际和存在问题,制定不同级别的研究课题和内容,如K因子值和土壤侵蚀规律的研究,是从全国范围考虑的;玉米地、甜菜地、葡萄园的土壤侵蚀和水土保持研究,是从生产实际的需要确定的。

(四)重视田间试验和室内研究相结合,互相补充、互相促进,提高了研究进度和质量。

(五)重视方法的研究,研究技术人员在进行研究工作的同时,还亲自参加研制所需要的新设备和新仪器,如MEDES3和DATA-BOX 16K-RAM就是特里尔大学土壤侵蚀研究站的人员自己设计和研究出来的。

(六)矿区的土地整治方法,值得我国借鉴。目前我国许多矿区如煤矿、铜矿、钨矿及稀土矿区等,都存在一定程度的尾沙堆积和泥沙为害,对土壤和土地资源的破坏也极为严重,长此以往,将给当地的生态环境和其它方面的生产建设带来极大危害。因此,必须采取紧急措施,使开矿与土地整治同步进行,才能保证各方面的经济建设顺利发展。

在访问中得到联邦德国有关单位的大力支持,接待是热情友好的,使访问得以顺利完成。目前,我所与李比西大学土壤研究所仍在进行土壤侵蚀和水土保持的协作研究,今后将继续加强两国的协作和交往,促进我国土壤侵蚀研究和水土保持事业的发展。

(上接第100页) 纠正之后则重新开始测定。(1) 相邻八点位于中心线一侧。(2) 相邻三点有两点超越一侧警告限。(3) 相邻五点有四点超越一侧辅助线。

分析质量的保证,虽然是从采样开始直到报出数据为止,但实验室的质量控制是获得正确数据的一个重要环节。因此,将起源于工业部门的质量控制引入实验室的常规分析中已属势在必行。质控图是控制分析质量的手段之一,且简便易行,除了土壤环境分析实验室外,建议在土壤常规分析室中也能开展分析质量控制工作。

参 考 文 献

- [1] 苏州市环境监测站:强化环境监测质量管理。中国环境监测,第1卷1期,14—16页,1985。
- [2] 刘亿译:美国环境保护局质量保证程序概述。环境科学情报,第7期,10—14页,1983。