

统计检验在色谱仪器比对中的应用

吴孟浩

(上海市黄浦区环境监测站, 上海 200011)

摘要: 针对现有实验室能力认可过程中, 仪器比对过程缺乏统计学支持现状, 通过离子色谱仪器比对和数据统计学处理(极差检验、 t 检验和 F 检验等), 对离子色谱仪器比对数据处理过程进行改良。

关键词: 离子色谱; 仪器比对; t 检验; F 检验; 极差检验

中图分类号: O657.7⁺5 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0076-03

离子色谱法稳定性和重现性好, 精密度高, 在环境监测中有着广泛的应用^[1-2]。离子色谱仪有多种型号, 不同的仪器在降水和地表水中阴离子(氟、氯、硝酸根、硫酸根)的分析使用过程中, 其结果可能产生变化。因此, 仪器之间比对在实验室能力认可过程中, 无论对于标准方法和仪器准确度的确认, 还是对于保证标准物质的溯源性都具有重要意义^[3]。现通过引入统计检验中的 t 检验和 F 检验, 对离子色谱仪的仪器比对方法进行探讨, 使得该种比对活动具有客观意义, 使其能在实验室能力认可过程中发挥更大作用, 同时为其他类似仪器间比对提供参考。

1 实验方法

1.1 主要仪器

DX-80型离子色谱仪: 美国戴安公司生产, AS14A(3 mm × 150 mm)阴离子分析柱、保护柱, DS5电导检测器, Chromeleon色谱工作站; **ICS-1500型离子色谱仪:** 美国戴安公司生产, AS14A(3 mm × 150 mm)阴离子分析柱、保护柱, DS6电导检测器, Chromeleon色谱工作站。

1.2 试剂

氟、氯、硝酸根、硫酸根离子标准溶液: 国家环保部标准样品研究所, 质量浓度均为500 mg/L, 临用时分别稀释为20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、100 mg/L的工作溶液; **阴离子(氟、氯、硫酸根与硝酸根)混合标样:** 编号204718, 国家环保部标准样品研究所, 临用时吸取10.0 mL稀释到250.0 mL, 其标准值与不确定度见表1。

表1 混合标样204718的标准值和不确定度 mg/L

Table 1 Standard values and uncertainty of 204718

complex standard sample mg/L		
序号	阴离子名称	标准值
1	氟离子	2.48 ± 0.10
2	氯离子	2.97 ± 0.15
3	硝酸根离子	5.02 ± 0.21
4	硫酸根离子	15.1 ± 0.6

1.3 测定过程

按照国家标准方法^[2], 同时参考上海市环境降水中阴离子平均浓度范围^[4], 以标准工作溶液配制标准系列溶液, 见表2。

表2 阴离子测量标准系列溶液 mg/L

Table 2 Anionic Standard Solution Series mg/L

序号	0	1	2	3	4	5
氟离子	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
氯离子	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
硝酸根离子	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
硫酸根离子	0.0	1.0	2.0	4.0	8.0	16.0

根据操作规程启动2台离子色谱仪, 预热完毕后, 依次注入标准溶液, 生成标准曲线。

2 结果和讨论

2.1 测定结果

将混合标样分别注入离子色谱仪, 重复测定20次, 由测得峰面积从标准曲线查得浓度, 见表3。

2.2 2组测定数据内部精密度检验

收稿日期: 2012-02-07; 修订日期: 2012-09-10

作者简介: 吴孟浩(1977-), 男, 上海人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

2.2.1 2 组测定数据的统计学计算

差,分别计算两组结果的统计参数,见表 4。

为了检查不同仪器的测定结果是否有系统误

表 3 混合标样 204718 测定结果
Table 3 Testing results of 204718 complex standard sample

序号	氟离子		氯离子		硝酸根离子		硫酸根离子	
	DX-80	ICS-1500	DX-80	ICS-1500	DX-80	ICS-1500	DX-80	ICS-1500
1	2.51	2.53	2.90	2.91	4.97	5.02	15.02	15.13
2	2.56	2.52	2.91	2.92	5.07	4.95	15.03	15.15
3	2.51	2.51	2.98	2.95	5.05	4.97	15.05	15.05
4	2.47	2.41	2.94	2.99	5.01	5.00	15.01	15.18
5	2.55	2.42	2.98	2.96	4.95	5.02	15.13	15.02
6	2.55	2.44	3.02	2.98	5.05	5.04	15.02	15.13
7	2.46	2.50	2.99	2.95	5.00	5.02	15.07	15.11
8	2.52	2.53	2.88	2.99	5.07	5.05	15.09	15.14
9	2.45	2.41	2.97	3.01	5.06	5.03	15.19	15.11
10	2.55	2.47	2.93	2.91	5.06	5.06	15.18	15.08
11	2.44	2.48	3.04	2.99	5.03	4.97	15.09	15.05
12	2.44	2.51	3.05	3.06	5.02	5.03	15.18	15.09
13	2.52	2.45	3.07	2.97	5.01	5.08	15.06	15.07
14	2.43	2.52	3.04	2.91	5.12	5.02	15.06	15.07
15	2.48	2.42	2.92	2.94	5.03	5.03	15.05	15.02
16	2.51	2.43	3.01	2.98	5.05	5.02	15.06	14.98
17	2.47	2.43	3.02	2.91	5.03	5.00	15.07	15.06
18	2.52	2.44	3.04	2.89	5.08	4.98	15.09	15.13
19	2.45	2.50	2.95	2.91	5.01	4.94	15.09	15.11
20	2.48	2.45	3.02	2.96	5.00	4.97	15.07	15.11

表 4 测定结果的统计参数值
Table 4 Statistical factors of test results

统计值	氟离子		氯离子		硝酸根离子		硫酸根离子	
	DX-80	ICS-1500	DX-80	ICS-1500	DX-80	ICS-1500	DX-80	ICS-1500
平均值 \bar{x}	2.49	2.47	2.99	2.95	5.03	5.01	15.1	15.1
标准偏差 s	0.041	0.042	0.055	0.042	0.040	0.038	0.053	0.050
极差	0.13	0.12	0.19	0.17	0.17	0.14	0.19	0.20
t 值	1.55	1.19	1.22	1.61	1.42	1.40	1.68	0.98

2.2.2 2 组数据最终结果形式的判定(极差法)

实际测试工作中,当获得多个测试结果($n \geq 2$)时,可将结果的极差(即结果最大值与最小值之差)与临界极差 $CrR_{0.95}(n)$ 进行比较,如果结果的极差小于或等于临界极差,则取所有结果的平均值作为最终测量结果报告;如果结果的极差大于临界极差,且测试费用较高,则以这 n 个结果的中位值报告结果^[5]。

由文献[6]中的临界极差系数 $f(n)$ 表中查得 $f(20) = 5.0$ 根据国家标准方法^[2]给出的相对标准偏差和标准值计算 2 组数据的临界极差 $f(n) \sigma_r$, 见表 5。

表 5 标准方法的临界极差^①

Table 5 Extremum differences of analytical standard^①

阴离子名称	氟离子	氯离子	硝酸根离子	硫酸根离子
方法相对标准偏差/%	1.1	2.1	1.7	0.8
标准样品标准值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.48	2.97	5.02	15.2
临界极差 $f(n) \sigma_r$	0.14	0.31	0.43	0.61

①重复性标准差 σ_r 以方法相对标准偏差与标准值的乘积表示,其与 $f(n)$ 的乘积即为临界极差。

比较表 4、表 5,可知 2 组数据的极差皆小于其临界极差值,故两次测定最终结果可判定为各自的算术平均值而非中间值。

2.2.3 数据精密度检验(t 单侧检验)

在通过 t 检验(单侧)判定2组数据的差异是否显著之前,有必要先对2组数据的内部精密度进行统计检验,以保证在2台仪器上获得的这2组数据分别符合统计检验的相关要求。通过单侧 t 检验,也可以判定各组测量数据内部相互之间是否存在显著性差异^[7]。实验中每组测定的自由度 $v = n - 1 = 20 - 1 = 19$,选择95%置信度作为判别标准,查 t 分布单侧临界值表得 $t_{0.05,19} = 1.73$,由表4得结果的 t 值皆低于该数值,表明测定结果内部的差异属于随机影响所致,而非系统误差,其精密度不存在显著性差异。

2.2.4 数据准确度检验(t 双侧检验)

同样,通过双侧 t 检验,将对标准样品的2组测量结果与其标准值进行比较,可判定测量结果是否来自标准值的总体。在自由度 $v = n - 1 = 20 - 1 = 19$,选择95%置信度作为判别标准,查 t 分布双侧临界值表得 $t_{0.05,19} = 2.09$,由表4得结果的 t 值皆低于该数值,表明测定结果与标准值的差异属于随机影响所致,其测定结果确实来自以标准样品的标准值为平均值的总体,准确度符合 t 检验标准。

2.3 2组数据间的显著性差异判定

2.3.1 2台仪器测定结果等精度判定(F 检验法)

F 检验又叫方差齐性检验。从2个研究总体中随机抽取样本,要对这两个样本进行比较的时候,首先要判断2总体方差是否相同,即方差齐性。若2总体方差相等,则直接用 t 检验,若不等,可采用 t 检验或变量变换或秩和检验等方法^[8]。计算2组测定结果的 F 统计量,见表6。

表6 2组测定结果的 F 统计量

Table 6 F test factors of two set of data

阴离子名称	氟离子	氯离子	硝酸根离子	硫酸根离子
F 统计量	1.08	1.71	1.11	1.14

选择95%置信度作为判别标准,从 F 分布临界值表经过插值计算得到 $F_{0.05(19,19)} = 2.19$,由表6可见,结果的 F 统计量皆小于该数值,故判定2台仪器的结果为等精密度测量。

2.3.2 2台仪器测定结果一致性判定(t 检验法)

计算2组测定结果的合并标准偏差与 t 统计量,见表7。

表7 2组测定结果的 t 统计量

Table 7 Student's test factors of two set of data

阴离子名称	氟离子	氯离子	硝酸根离子	硫酸根离子
合并标准偏差 S_p	0.042	0.049	0.039	0.051
统计量 t 值	1.94	1.95	1.99	0.56

2组数据的合并自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 20 + 20 - 2 = 38$,选择95%置信度作为判别标准,查 t 分布单侧临界值经过插值计算得到 $t_{0.05,38} = 2.02$,由表6可知测定结果的统计量 t 值皆小于该数值,可判定2台仪器的测定结果没有显著性差异,结果一致。

3 结论

2组测定结果符合文献[6]测试方法的精密度中的极差检验标准,且2组结果的精密度和准确度皆符合 t 检验的标准;2台色谱仪对于4种阴离子的测定为等精密度测量,测定结果整体不存在显著性差异。

[参考文献]

- [1] 王娟,李海波. 离子色谱技术在环境监测中的具体应用[J]. 环境科学导刊, 2011, 30(6): 81-84.
- [2] 国家环境保护局. GB/T 13580.5-1992 大气降水中的氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐测定 离子色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01:2006. 检测和校准实验室能力认可准则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [4] 上海环境年鉴编辑委员会. 上海环境年鉴2011[M]. 上海: 上海人民出版社, 2011: 380.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 6379.6-2009/ISO 5725-6:1994 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第6部分: 准确度值的实际应用[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [6] 全国统计方法应用标准化技术委员会. GB/T 11792-1989 测试方法的精密度 在重复性或再现性条件下所得测试结果可接受性的检查和最终测试结果的确定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [7] 王承忠. 检测/校准结果质量控制及符合性判定技术[R]. 上海: 上海华东计量检测事务所, 2011.
- [8] 百度文库. t 检验、 F 检验和统计学意义[EB/OL]. [2010-12-01]. <http://wenku.baidu.com/view/bcfb102458fb770bf78a55b0.html>.

本栏目责任编辑 薛光璞