

用平行双样测定结果相对偏差限值评估 方法验证实验重复性限合理性的研究

王泽荣¹ 刘茜¹ 范爽¹ 张百慧¹ 郭超¹
黎家铭^{1*} 杜祯宇^{2,3} 李玉武^{1,2,3}

(1. 国环绿洲(固安)环境科技有限公司, 河北 廊坊 065500;
2. 生态环境部环境发展中心, 北京 100029;
3. 国家环境分析测试中心, 北京 100029)

摘要 分析方法标准验证实验得到的分析方法基本性能参数重复性限和再现性限是日常检测工作质控规范重要依据。以环境监测领域土壤、沉积物及固废样品中无机元素分析为例,考察了已颁布执行的标准文本和在生态环境部官网公开征求意见的分析方法标准中重复性限。将重复性限转化为相对偏差后,与日常检测工作中质控限值进行了比较。根据目前现行有效的平行双样测定结果相对偏差限值,方法验证数据有多大比例符合质控要求?根据方法验证结果,平行双样测定结果相对偏差限值有无改进可能?从上述两个角度进行了研究。研究表明:土壤、沉积物、固体废弃物中无机元素的测定,不同文献来源相同分析方法标准和不同分析方法标准,其重复性限转化得到的平行测定相对偏差合格率存在明显区别;用平行测定相对偏差限值可以快速判断标准文本中的重复性限是否合理,审核方法验证数据质量是否满足要求。基于已有标准文本方法验证数据,探讨了修改平行测定结果相对偏差限值可行性。

关键词 重复性限;相对偏差;土壤;沉积物;固体废物;无机元素;分析方法

中图分类号: O657 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2022)06-0112-09

Study on Evaluation of the Rationality of Repeatability Limit by Relative Deviation Converting from Repeatability Limit Data in Analytical Method Performance Parameters

WANG Zerong¹, LIU Qian¹, FAN Shuang¹, ZHANG Baihui¹,
GUO Chao¹, LI Jiaming^{1*}, DU Zhenyu^{2,3}, LI Yuwu^{1,2,3}

(1. Guohuan Oasis(Gu'an) Environmental Technology Co., Ltd., Langfang, Hebei 065500, China;
2. Environmental Development Centre of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China;
3. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China)

收稿日期: 2022-01-07 **修回日期:** 2022-03-18

基金项目: 生态环境部标准制订绿色通道项目(2021-21)

作者简介: 王泽荣,男,工程师,主要从事第三方环境监测实验室管理工作。E-mail:2048672948@qq.com

* **通信作者:** 黎家铭,男,助理工程师,主要从事环境介质样品重金属监测研究。E-mail:979335476@qq.com

引用格式: 王泽荣,刘茜,范爽,等.用平行双样测定结果相对偏差限值评估方法验证实验重复性限合理性的研究[J].中国无机分析化学,2022,12(6):112-120.

WANG Zerong, LIU Qian, FAN Shuang, et al. Study on Evaluation of the Rationality of Repeatability Limit by Relative Deviation Converting from Repeatability Limit Data in Analytical Method Performance Parameters[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 112-120.

Abstract The repeatability limit and reproducibility limit of the basic performance parameters of analytical methods obtained from the analytical standard verification experiment are the important basis for the quality control standard of daily detection work. Taking the analysis of inorganic elements in soil, sediment and solid waste samples in the field of environmental monitoring as an example, the repeatability limits as one of the analytical performance parameters were investigated from the standard text that has been promulgated and appeared in method verification report that is publicly soliciting comments on the official website of the Ministry of Ecology and Environment. After converting the repeatability limit into a relative deviation, it was compared with the quality control limit values used in routine analysis. The research work is based on the following two aspects: According to the current effective relative deviation limit in parallel determination, what proportion of the pass rate in method verification data that meets the quality control requirements. According to the method verification result, is there any improvement in the relative deviation limit of parallel determination? The results show that there are obvious differences between the pass rate of relative deviation of parallel determination obtained from the repeatability limit conversion of the determination of inorganic elements in soil, sediments and solid wastes, appeared in the same analytical method standard text from different literature sources and different analytical method standards text. The relative deviation limit of the parallel measurement can be used to quickly determine and check whether the repeatability limit in the standard text is reasonable, and the data quality appeared in there ports meets the requirements. Based on the verification data of existing standard text method, the feasibility of modifying the relative deviation limit of the parallel determination is discussed.

Keywords repeatability limit; relative deviation; soil; sediment; solid waste; inorganic element; analysis method

为配合实施环境质量和污染源排放限值标准,生态环境部每年都有大批环境监测分析方法标准立项,有大批监测分析方法标准颁布执行,也有大批监测分析方法标准在生态环境部官网上征求意见。基于协作实验得到的分析方法性能指标检出限、测定下限、精密度(重复性标准偏差和重复性限,再现性标准偏差和再现性限)、正确度经技术评审后,才能写入分析方法标准文本。其中重复性限和再现性限是日常分析工作质控措施的重要依据。方法验证报告公布了全部原始测量数据。由于数据量大,很难对方法验证报告中精密度数据逐一进行审核并进行客观判断。用再现性标准偏差经验模型判断其合理性是有效技术手段之一^[1]。将实际检测工作质控规范中有明确规定的平行双样测定结果相对偏差限值应用于标准文本中重复性限的审核,对于提高分析方法验证数据质量,指导相关工作,具有重要意义。

以环境监测领域土壤、沉积物及固废样品中无机元素不同分析方法标准为例,考察了已颁布执行的标准文本和已在生态环境部官网公开征求意见的分析方法性能指标重复性限。将重复性限转化为相对偏差后,与日常检测工作质控限值进行了比较。研究工作基于下列两个角度:1)根据目前现行有效

的平行测定相对偏差限值,方法验证数据有多大比例符合质控要求? 2)根据方法标准验证结果,平行测定相对偏差限值有无改进可能? 期望检测工作质控规范能不断改进,满足实际需要。

1 计算方法

1.1 重复性限

在重复性条件下,两次平行测试结果的绝对差小于或等于此数的概率为95%^[2]。计算公式为: $r = 2.8 \times S_r$ 。其中 S_r 为重复性标准偏差。数值单位与测试结果一致。也可以表示为 $r(\%) = \frac{r}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{r}{(x_1 + x_2)/2} \times 100\%$,对分析方法验证协作实验室(≥ 6)测试数据进行数理统计分析可以得到此参数^[3]。

1.2 相对偏差及限值

两次平行双样测定结果的绝对偏差占平均值的百分比。计算公式为:

$$RD(\%) = \frac{x_1 - (x_1 + x_2)/2}{(x_1 + x_2)/2} \times 100\% = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100\%$$

其中 x_1 和 x_2 分别为两次平行测定结果, $\mu\text{g/g}$ 。如果两次测定结果在实验室内同一操作者完成,称之为实验室内相对偏差;如果在不同实验室完成,称之为实验室间相对偏差。与此对应的有重复性限(r)和再现性限(R)。根据重复性限、再现性限和相对偏差定义及计算公式,可以推导得到下列关系式:

$$RD_{\text{实验室内}}(\%) = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100\% = \frac{x_1 - x_2}{2 \times (x_1 + x_2)/2} \times 100\%$$

$$100\% = \frac{r(\%)}{2}; RD_{\text{实验室间}}(\%) = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100\% = \frac{x_1 - x_2}{2 \times (x_1 + x_2)/2} \times 100\% = \frac{R(\%)}{2}。土壤样品中无$$

机元素实验室内平行双样测定结果室内相对偏差限值,现行有效的规范^[4]中有 2 个判据。判据 1 见表 1(以下简称限值 I),判据 2 见表 2(以下简称限值 II)。

表 1 平行双样测定结果室内相对偏差限值 I

Table 1 Limit I of relative deviation in laboratory for the results of parallel double samples

含量范围/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对偏差限值(I)/%
≥ 100	≤ 5
10~100	≤ 10
1~10	≤ 20
≤ 1	≤ 25

表 2 平行双样测定结果室内相对偏差限值 II

Table 2 Limit II of relative deviation in laboratory for the results of parallel double samples

元素	含量范围/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对偏差 限值(II)/%	含量范围/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对偏差 限值(II)/%	含量范围/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对偏差 限值(II)/%
Cd	<0.1	± 35	0.1~0.4	± 30	>0.4	± 25
Pb	<20	± 25	20~40	± 20	>40	± 15
As	<10	± 20	10~20	± 15	>20	± 10
Cu	<20	± 20	20~30	± 15	>30	± 10
Cr,Zn	<50	± 20	50~90	± 15	>90	± 10
Ni	<20	± 20	20~40	± 15	>40	± 10

1.3 经验模型计算值

基于 Horwitz 函数式的经验模型法^[5]描述了分析浓度 x 与再现性标准偏差 S_R 之间的关系。此函数是经验拟合模型最为经典和简洁的数学式。此函数表达式中 S_R 只与分析浓度有关而与样品类型、基体、检测项目、分析方法无关。其中 Horwitz 函数一个表达式为 $S_R(\%) = 0.16x^{(-0.15)}$, x 单位为 $\mu\text{g/g}$, 含量范围 0.12 $\mu\text{g/g}$ ~13.8%;再现性限 $R(\%) = 2 \times \sqrt{2} \times S_R$ 。上述经验模型源于大量能力验证数据拟合,得到国内土壤无机元素标准样品含量认定值与标准不确定度配套数据拟合模型的验证^[5]。其优点是对于任何固体样品,给定含量,可方便得到 S_R 。

实验室间相对偏差经验模型^[4]计算值按下式计算:

$$RD_{\text{实验室间}}(\%) = \frac{R(\%)}{2} = \frac{2 \times \sqrt{2} \times S_R}{2} = \frac{2 \times \sqrt{2} \times 0.16 \times \bar{x}^{(-0.15)}}{2} \times 100\% = 22.6 \times \bar{x}^{(-0.15)}$$

其中 $\bar{x}$ 为测试结果平均值。原则上实验室内相对偏差不应该大于此数值,如果发生会是小概率事件,或考虑为“离群值”。经验模型计算值作为判据 3,以下简称限值 III。

2 结果与讨论

2.1 用相对偏差限值考察分析方法验证实验数据质量

目前标准规范中没有对(土壤重金属)分析方法重复性限 r 数据合理性进行评估的判据。但日常检测工作质控规范^[4-5]中有土壤重金属平行样测定结果相对偏差的限值。为评估方法验证数据精密度,将精密度数据统计结果中重复性限 $r(\%)$ 转化为两次测定结果的相对偏差(RD,%)后按平行样质控限值进行评估。根据重复性限定义,在重复性条件下,两次样品测定结果差值不能大于重复性限。如果将差值除以两次结果平均值,则可以表示为 $r(\%)$ 。根据平行样相对偏差定义, $RD(\%) = |x_1 - x_2| / (x_1 + x_2) \times 100\%$,重复性限与相对偏差的关系可表示为, $r(\%) = 2 \times RD(\%)$ 。

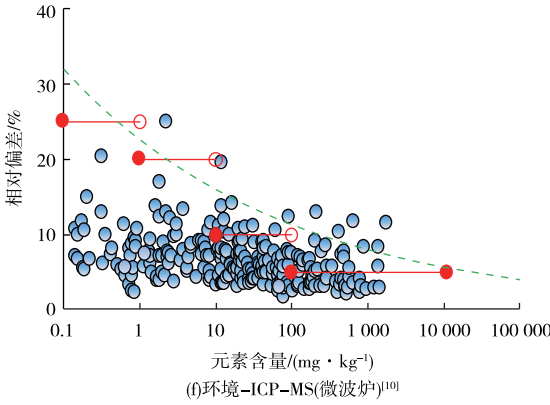
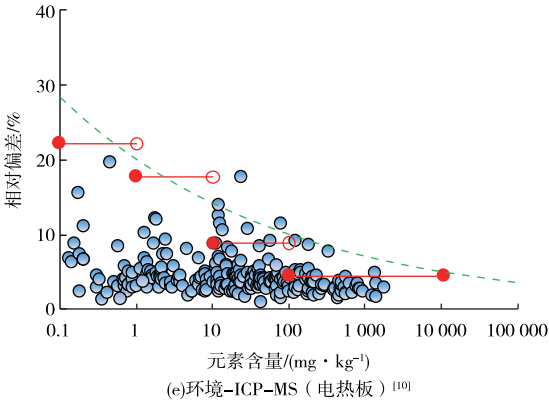
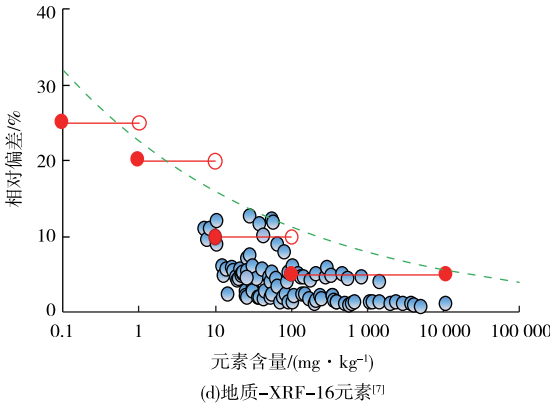
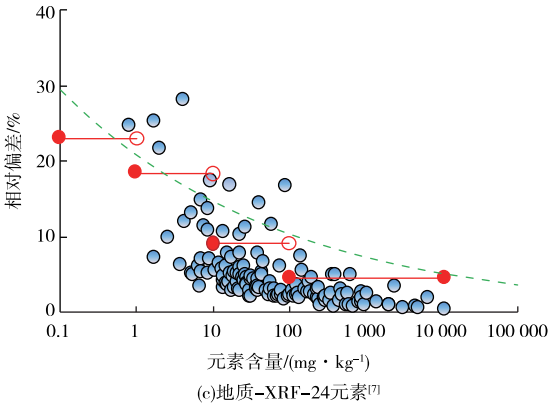
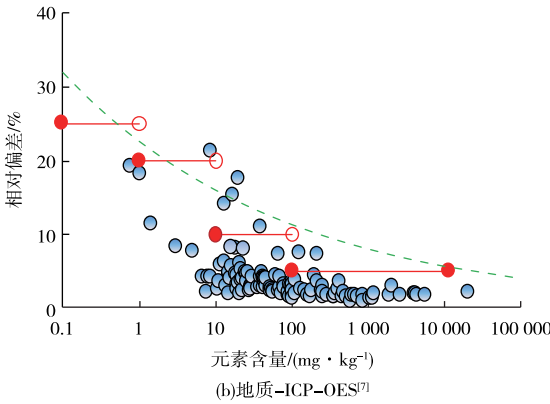
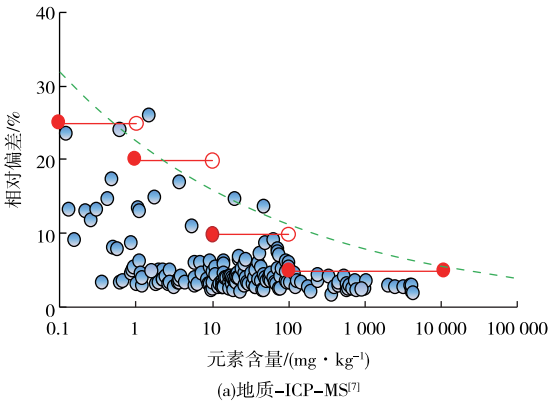
基于上述思路及计算方法,考察了地质部和生态环境部官网上近年来公开发表的测定土壤-沉积物、固体废物(全消解样品)中无机元素的波长色散 X 射线荧光光谱(WD-XRF)法、能量色散 X 射线荧光光谱(ED-XRF)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、火焰原子吸收光谱(F-AAS)法和石墨炉原子吸收光谱(GF-AAS)法标准文本和方法标准验证报告

中重复性限数据,将重复性限转化为相对偏差列入表 3。表 3 中同时列出了实验室内平行测定结果相对偏差限值 I^[4];根据 Horwitz 经验模型^[5] 计算得到的限值 III。根据经验模型拟合数据来源,限值 III 可以理解为实验室间平行样相对偏差。图 1 直观展示了不同含量对应的相对偏差的分布情况及限值 I (用红色实线表示)和限值 III (用绿色虚线表示)区域。位于红色实线和绿色虚线下面的相对偏差数据点表示合格。

从表 3 和图 1 可以看出,由不同分析方法标准(或不同来源相同分析方法标准)中重复性限转化得到的平行样相对偏差合格率有明显区别。地质部门颁布的 ICP-OES(土壤)和 ICP-MS(土壤)标准,生态环境部颁布的 ICP-OES(土壤)、ICP-MS(土壤-电热板)、土壤-固废-AAS 及土壤-ED-XRF(征求意见

表 3 部分分析标准中基于重复性限转化的相对偏差考察
Table 3 Investigation of relative deviation based on repeatability limit parameter from some analytical standards

分析方法	数据/个	相对偏差合格率/%	
		限值 I	限值 III
DZ-ICP-MS ^[6]	185	97.3	98.4
DZ-ICP-OES ^[6]	125	96.8	97.6
DZ-XRF-27 元素 ^[6]	140	88.6	93.6
DZ-XRF-15 元素 ^[6]	97	87.6	100.0
HJ-土壤-ED-XRF ^[7]	194	91.2	97.4
HJ-土壤-ICP-OES(微波)炉 ^[8]	64	95.3	100.0
HJ-土壤-ICP-OES(电热板) ^[8]	64	96.9	100.0
HJ-土壤-ICP-MS(电热板) ^[9]	255	92.5	98.8
HJ-土壤-ICP-MS(微波炉) ^[9]	254	85.4	96.5
HJ-土壤-固废-AAS ^[10-11]	59	94.9	100.0
HJ-固废-XRF(压片) ^[12]	151	88.1	94.7
HJ-固废-XRF(熔片) ^[12]	126	67.5	83.3
HJ-固废-ICP-OES ^[13]	45	60.0	80.0
HJ-固废-ICP-MS ^[14]	17	70.6	82.4



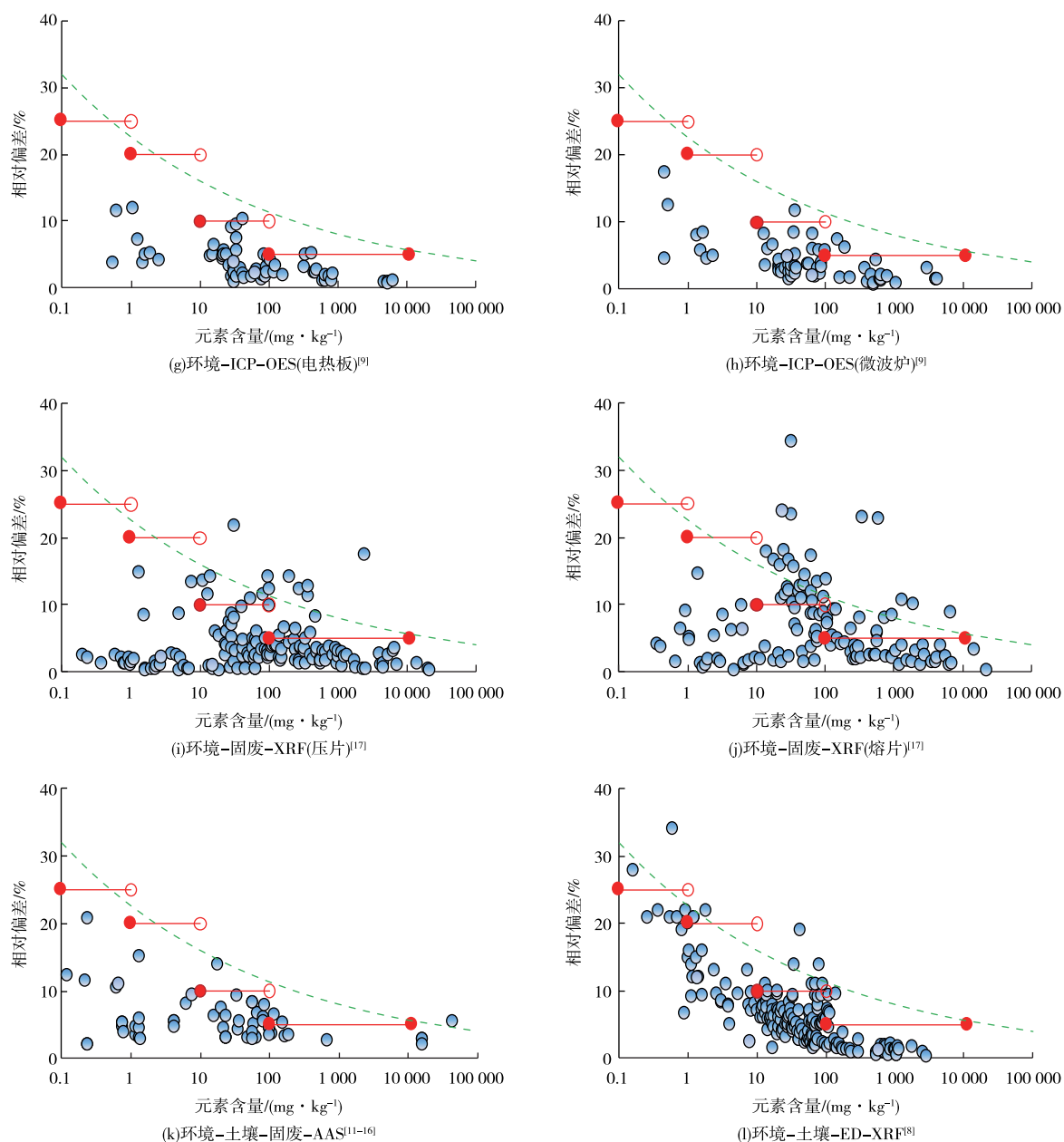


图 1 部分分析方法标准中基于重复性限转化的相对偏差考察

Figure 1 Investigation of relative deviation based on repeatability limit parameter from some analytical standards.

稿)标准中重复性限对应的平行样结果相对偏差符合率均大于 90%。部分分析方法标准对应的平行样相对偏差合格率仅为 60%~70%,均与固废样品有关。从图 1 可以看出,对于低含量区域,基于 Horwitz 经验模型计算的相对偏差限值严于规范要求;对于高含量区域,则比规范要求宽松。经验模型计算值是一个平滑的函数值,不像限值 I 计算公式为一个区间函数。

平行样相对偏差合格率的差别是否反映了分析方法验证数据质量,值得关注。推广使用此判据有利于提高和改善分析方法标准验证实验数据质量。

2.2 平行双样结果相对偏差限值标准比较

针对农业土壤重金属,质控规范^[4]规定了不同含量条件下,平行双样测定结果相对偏差限值(以下简称限值 II)。环境部相关标准^[15]也采用了此限值。表 4 列出了 ED-XRF 分析方法标准验证实验中根据 26 家实验室测试数据统计得到的部分样品重金属元素在不同含量条件下的重复性限,由重复性限换算得到的相对偏差以及对应的相对偏差限值 I、限值 II 和限值 III。表 4 是根据全部验证样品重金属含量大于测定下限测定结果统计的不同判据条件下相对偏差合格率。

表 4 部分样品重金属 ED-XRF 测定结果相对偏差符合性评估示例

Table 4 Examples of evaluation of relative deviation in ED-XRF determination results of heavy metals in some samples

元素	样品名称	测定值/ (mg • g ⁻¹)	重复性限/ %	相对偏差/ %	相对偏差限值/%		
					限值 I	限值 II	限值 III
As	ESS-5	298	2.0	1.0	5	10	10
	实际土壤 3 [#]	144	3.1	1.6	5	10	11
	滇池沉积物	65.6	3.0	1.5	10	10	12
	长江沉积物	26.0	6.5	3.3	10	10	14
	海河沉积物	11.7	15	7.3	10	15	16
	实际土壤 1 [#]	5.2	19	9.6	20	20	18
V	滇池沉积物	173	7.5	3.8	5		10
	贵州沉积物	141	19	9.6	5		11
	长江沉积物	112	13	6.7	5		11
	实际土壤 2 [#]	109	14	6.9	5		11
	ESS-2	108	19	9.3	5		11
	实际土壤 4 [#]	102	12	5.9	5		11
	ESS-4	90.8	22	11	10		12
	实际土壤 6 [#]	85.0	19	9.4	10		12
	ESS-1	77.7	28	14	10		12
	海河沉积物	76.8	18	9.1	10		12
	太湖沉积物	75.9	16	7.9	10		12
	实际土壤 1 [#]	70.1	23	11	10		12
	实际土壤 5 [#]	62.7	22	11	10		12
	实际土壤 3 [#]	41.2	39	19	10		13
Cr	实际土壤 5 [#]	854	2.8	1.4	5	10	8
	实际土壤 4 [#]	296	5.7	2.9	5	10	10
	ESS-3	103	15	7.3	5	10	11
	实际土壤 1 [#]	96.1	11	5.7	10	10	11
	ESS-1	57.0	14	7.1	10	15	12
	淮河沉积物	56.7	13	6.7	10	15	12
Ni	滇池沉积物	55.3	8.1	4.1	10	10	12
	淮河沉积物	22.2	11	5.6	10	15	14
	实际土壤 3 [#]	9.1	16	8.2	20	20	16
Cu	滇池沉积物	159	4.3	2.2	5	10	11
	ESS-5	72.4	6.4	3.2	10	10	12
	长江沉积物	61.2	7.4	3.7	10	10	12
	ESS-1	22.2	14	7.0	10	15	14
Zn	ESS-5	540	1.1	0.6	5	10	9
	滇池沉积物	229	2.0	1.0	5	10	10
	长江沉积物	174	2.9	1.4	5	10	10
	太湖沉积物	64.9	3.9	1.9	10	15	12
	ESS-1	55.0	6.0	3.0	10	15	12
Pb	ESS-5	1 040	1.0	0.5	5	15	8
	实际土壤 4 [#]	142	4.2	2.1	5	15	11
	实际土壤 6 [#]	38.6	8.0	4.0	10	20	13
	太湖沉积物	19.7	15	7.4	10	20	14
Mn	ESS-5	2 512	1.7	0.9	5		7
	ESS-1	1 120	2.8	1.4	5		8
	滇池沉积物	529	2.1	1.0	5		9
Cd	滇池沉积物	7.37	5.2	2.6	20	25	17
	ESS-5	3.01	17	8.5	20	25	19
	实际土壤 4 [#]	1.42	23	12	20	25	21
	贵州沉积物	1.02	32	16	20	25	23
	实际土壤 2 [#]	0.26	42	21	25	30	28
	松花江沉积物	0.22	82	41	25	30	28
	实际土壤 1 [#]	0.16	56	28	25	30	30

续表(4)

元素	样品名称	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	重复性限/ %	相对偏差/ %	相对偏差限值/%		
					限值 I	限值 II	限值 III
Mo	贵州沉积物	17.1	2.9	1.5	10		15
	实际土壤 3#	3.6	22	11	20		19
	滇池沉积物	1.8	44	22	20		21
	海河沉积物	1.2	42	21	20		22
Sb	ESS-5	15.8	11	5.4	10		15
	滇池沉积物	3.9	15	7.7	20		18
	海河沉积物	1.6	31	16	20		21
	长江沉积物	1.6	19	9.4	20		21
	松花江沉积物	0.8	38	19	25		23
	淮河沉积物	0.6	67	34	25		24
Co	ESS-2	21.8	14	6.9	10		14
	ESS-5	13.1	22	11	10		15

从表 4 还可以看出,限值 I、限值 III 与元素无关,与样品中元素含量有关。限值 II 与元素和含量有关。限值 I 明显严于限值 II、限值 III。限值 III 基本上在限值 I 和限值 II 两者之间。其优点是限值 II 中没有涉及的一些目标元素,例如 Co、V、Mn、Mo、Sb,经验模型均可以根据元素含量估算其限值。根据方法验证实验中的重复性限转换得到的相对偏差限值,基本上都符合限值 I 要求。部分样品在限值 I 或限值 III 边缘上,但均小于限值 II。这表明土壤重金属 ED-XRF 分析方法验证精密度数据基本符合相关要求。表 5 数据和图 2 表明,标准涉及的 12 个目标元素其含量大于测定下限时,大部分相对偏差数值小于平行样相对偏差质控限值。符合率为 91.2%。194 个测量数据中有 17 个大于限值。按元素统计,Cr、V、Co、Cd、Sb 分别有 2、10、1、1 和 3 个数据大于限值,符合率分别为 88.9%,44.4%,94.4%,91.6 和 81.2%。其他元素为 100%。V 合格

率为 44.4%,有明显差异的共 5 个数值。不同元素的平行样相对偏差大小大体上反映了分析测定的难易程度。V 在测试过程中受到 Ti、Ba 等元素干扰,部分实验室没有有效扣除其干扰可能是合格率不高的原因。日常检测工作中应倍加关注。如果将相对偏差限值放宽到实验室间相对偏差(限值 III),总体合格率可以达到 97.4%,V 的合格率升高到 88.9%。

2.3 平行样实测数据相对偏差符合率考察

ED-XRF 方法验证实验中同时安排了相同样品(沉积物标样和土壤标样)平行制备的样品在三家实验室测定结果的相对偏差数据参与评估。相同样品分别采用塑料环镶边法和硼酸垫底镶边法压片,分别在三家不同实验室进行测试。目标元素包括 As、Cu、Zn、Ni、V、Mn、Pb、Cr。三家实验室平行双样测定结果相对偏差用不同颜色圆圈表示,其分布见图 2。图 2 同样显示了限值 I 和限值 III 区域(分别用红色实线和绿色虚线表示)。个别样品中部分元素相对偏差略大于限值 I 或在限值 III 边缘上,但都小于限值 II。这表明平行制样的直接测定结果,与基于重复性限换算得到的相对偏差结果基本一致,也基本满足平行双样测试结果精密度要求。168 个数据中,以限值 III 为判据,涉及 5 个数据不合格,合格率为 97.0%。5 个不合格数据中,太湖沉积物标准样品 Cr 元素 3 个实验室室内相对偏差分别为 11%、13%、14%,显示出相同趋势。对应的限值 II 为 12%,限值 III 为 20%。这可能与样品制备有关。其他 3 个不合格数据涉及松花江沉积物标样 As,滇池沉积物标样 Ni,海河沉积物 Ni,相同平行双样分别在三家实验室测试,仅有 1 家实验室相对偏差不合格,说明与样品制备无关,与测试应用程序有关。

表 5 基于不同判据重金属 ED-XRF 测定结果相对偏差符合性评估

Table 5 Compliance evaluation of different criteria for relative deviation of heavy metal measured by ED-XRF

元素	样品数/个	含量范围/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对偏差合格率/%		
			限值 I	限值 II	限值 III
As	18	7.2~298	100.0	100.0	100.0
Cd	12	0.22~7.37	83.3	100.0	100.0
Cr	18	34.4~854	88.9	100.0	94.4
Cu	18	22.2~159	100.0	100.0	100.0
Zn	18	55.0~540	100.0	100.0	100.0
Ni	18	9.1~67.4	100.0	100.0	100.0
Pb	18	22.6~1 040	100.0	100.0	100.0
Mn	18	637~2 512	100.0		100.0
Co	18	11.1~21.8	88.9		100.0
Sb	16	0.6~15.8	83.3		91.7
V	18	62.7~141	44.4		88.9

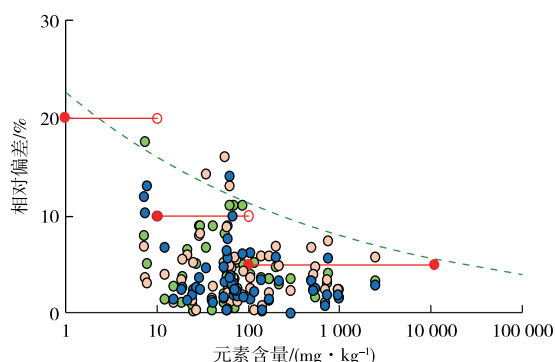


图2 土壤样品三家实验室 ED-XRF 室内平行双样实测结果相对偏差考察

Figure 2 Investigation of the relative deviation of the actual measurement results of ED-XRF parallel determination of soil samples in three laboratories.

3 结论

1)根据分析方法性能指标重复性限转化得到的平行双样测定结果相对偏差,与日常检测质控规范中的相对偏差限值比较,发现不同分析方法标准以及不同文献来源分析方法标准相对偏差合格率存在明显区别。此判据为有效判断方法标准验证实验数据质量提供了技术手段。

2)对应于不同目标元素,ED-XRF 分析方法显示出不同测试精密度。由于干扰元素的原因,V 元素 ED-XRF 分析方法平行双样测定结果相对偏差不符合质控要求的风险较高。建议根据实际需要适当放宽限值。

3)分析方法标准验证实验中重复性限数据为相对偏差限值的改进提供了有效基础数据。建议采用经验模型计算值作为平行双样测定结果相对偏差限值,用于日常检测工作固体样品重金属测定结果质量控制。

参考文献

- [1] 郭超,张百慧,范爽,等.用 Horwitz 经验模型评估环境监测分析方法标准再现性标准偏差数据合理性[J].冶金分析,2021,41(6):27-34.
GUO Chao, ZHANG Baihui, FAN Shuang, et al. Evaluation for rationality of the reproducibility standard deviation in environmental monitoring analysis methods standard text using Horwitz empirical model [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(6): 27-34.
- [2] 全国统计方法应用标准化技术委员会. 统计学词汇及符号 第1部分:一般统计术语与用于概率的术语: GB/T 3358.1—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

National Technical Committee for Application Standardization of Statistical Methods. Statistics—Vocabulary and symbols—Part 1: General statistical terms and terms used for probability: GB/T 3358.1—2009 [S]. Beijing: China Standards Press, 2009.

- [3] 生态环境部法规与标准司. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京:中国环境科学出版社,2020.
Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Environmental monitoring-Technical guideline for the development of analytical method standards: HJ 168—2020 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2020.
- [4] 生态环境部法规与标准司. 土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法: HJ 780—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Soils and sediments—Determination of inorganic elements—Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: HJ 780—2015 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2015.
- [5] 李玉武,狄一安,孙海容,等.用经验模型评估环境样品测量不确定度[J].中国无机分析化学,2012,2(1):1-8.
LI Yuwu, DI Yian, SUN Hairong, et al. Study on evaluation of measurement uncertainty of environmental sample by empirical model [J]. Chinese Journal Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(1): 1-8.
- [6] 国土资源部. 区域地球化学样品分析方法: DZ/T 0279.1-32—2016[S]. 北京:地质出版社,2016.
Ministry of Land and Resources. Regional Geochemical Sample Analysis Method: DZ/T 0279.1-32—2016 [S]. Beijing: Geological Publishing House, 2016.
- [7] 范爽,郭超,李玉武,等.基于实验室间协作实验评估土壤中重金属 X 射线荧光光谱分析方法性能[J].冶金分析,2020,40(8):8-21.
FAN Shuang, GUO Chao, LI Yuwu, et al. Evaluation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry analytical method performance in determination of soil and sediment heavy metals based on inter-laboratory collaborative experiments [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(8): 8-21.
- [8] 生态环境部规划与标准司. 土壤和沉积物 22 种无机元素的测定酸溶-电感耦合等离子体发射光谱法(征求意见稿)编制说明 [EB/OL]. (2018-09-26) [2020-07-10] <http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201806/W020180926550391154241.pdf>.

- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Compilation instructions of determination of 22 inorganic elements in soils and sediments by acid dissolution-inductively coupled plasma emission spectrometry(draft for comment)[EB/OL]. (2018-09-26) [2020-07-10]<http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201806/W020180926550391154241.pdf>.
- [9] 生态环境部规划与标准司. 土壤和沉积物金属元素总量的测定电感耦合等离子体质谱法(征求意见稿)编制说明[EB/OL]. (2020-03-25) [2020-07-10]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202003/t20200331_771923.html.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Compilation instructions of determination of total metal elements in soils and sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry (draft for comment)[EB/OL]. (2020-03-25) [2020-07-10]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202003/t20200331_771923.html.
- [10] 生态环境部规划与标准司. 土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度法; HJ 491—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Soil and sediment—Determination of copper, zinc, lead, nickel and chromium—Flame atomic absorption spectrophotometry; HJ 491—2019 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019.
- [11] 生态环境部规划与标准司. 固体废物铅和镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法; HJ 787—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Solid wastes—Determination of lead and cadmium—Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; HJ 787—2016 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [12] 环境保护部法规与标准司. 固体废物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法(征求意见稿)编制说明[EB/OL]. (2020-03-07) [2020-06-07]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202003/t20200330_771650.html.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Determination of inorganic elements in solid wastes—Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry(draft for comment)[EB/OL]. (2020-03-07) [2020-06-07]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202003/t20200330_771650.html.
- [13] 生态环境部规划与标准司. 固体废物 22 种金属的测定电感耦合等离子体发射光谱法; HJ 781—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Solid wastes—Determination of 22 metals—Inductively coupled plasma emission spectrometry; HJ 781—2016 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016.
- [14] 生态环境部规划与标准司. 固体废物金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法; HJ 766—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Solid wastes—Determination of metal elements—Inductively coupled plasma mass spectrometry; HJ 766—2015 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2015.
- [15] 环境保护部科技标准司. 土壤环境监测技术规范; HJ/T 166—2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- Department of Regulations and Standards, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China. Technical specification for soil environmental monitoring; HJ/T 166—2004 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2004.