·监测技术·

2 种统计方法在一次实验室间比对中的应用比较

滕曼,杨婧,付强
(中国环境监测总站,国家环境保护环境监测质量控制重点实验室,北京 100012)

摘 要:比较了稳健统计法和误差系数法在水中苯系物实验室间比对结果中的应用,分别采用两种方法对比对结果进行了分析,探讨了两种统计方法的差异和适用范围。结果显示,两种方法对此次比对结果的分析结论基本一致,在实际应用中应跟据实验室间比对的目的和样品特点选择合适的统计方法。

关键词:统计方法;实验室间比对;苯系物;稳健统计法;误差系数法
中图分类号:X830.2 **文献标识码**:B **文章编号**:1674 - 6732(2014)02 - 0018 - 04

Comparison of Two Statistic Methods in Inter-laboratory on BTEX in Water

TENG Man, YANG Jing, FU Qiang
(*State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Center, Beijing*, 100012, *China*)

Abstract: Robust statistics and error coefficient method were compared in inter-laboratorycomparison on BTEX in water. Two methods were used to analyze the testing results and the range of applications were discussed. Results showed that two methods basically came to the sameconclusion. Appropriate statistical methods should bechosen according to the purpose of inter-laboratory comparison and the sample characteristics.

Key words: Statistical method; Inter-laboratory comparison; BTEX; Robust statistics; Error coefficient method

实验室间比对是对实验室检测结果质量控制的方法之一,通过开展实验室间比对,可了解参加实验室的总体检测能力,发现实验室的问题并及时采取纠正措施,持续监控实验室的能力,督促其不断提升质量管理水平。近年来,随着对检测质量的重视,检查认可机构和各行业组织的实验室间比对活动日益增多[1-5],采用不同的统计方法,对同一次比对结果的分析结论可能不尽相同[6-7]。比较了稳健统计法和误差系数法在一次水中苯系物实验室间比对中的应用结果,发现两种方法的统计结果的差异较小,两种方法判定一致的结果占总结果数的 93.0%,对于参加实验室整体能力的评价结果一致。

1 材料与方法

1.1 比对样品

所用比对样品为环保部标准样品研究所研制的混合样品,介质为甲醇。检测项目为苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯和异丙苯。样品均经过了均匀性、稳定性分析以及定值测定等实验研究,以浓样封装于 20 mL 安瓿瓶中。

1.2 比对方法

由 15 家环境监测实验室参加比对,由中国环境监测总站统一寄发比对样品。参加实验室在收到样品后,立即将样品冷藏保存,在临分析前将检测浓样平衡至室温,用 25 μL 干燥洁净的移液器移取 20 μL 检测浓样,将注射器针头伸入事先用纯水定容的 50 mL 容量瓶中水面下 1 ~ 2 cm,注入样品,盖好瓶盖,轻轻颠倒摇动 3 次,静置平衡 3 min 后分析。该次比对不指定检测方法,参加实验室在规定时间内将比对结果报送至总站,总站对检测结果进行汇总分析,对每个实验室的能力状况进行评价。

1.3 结果评价

1.3.1 稳健统计法[8-9]

收稿日期:2013 - 10 - 30;**修订日期**:2014 - 01 - 15
基金项目:环保公益性行业科研专项基金资助项目(201209016)。
作者简介:滕曼(1981—),女,博士,主要从事环境监测与质量管理工作。

用参加实验室检测结果的中位值作为公议值，根据稳健统计量（如中位值、标准 IQR、最小值、最大值、稳健变异系数和极差）计算 Z 比分数。

Z =（结果 - 中位值）/标准 IQR

式中：中位值——一组按大小顺序排列的数据的中间值，若结果数为奇数，则中间的数值为中位值；若结果数为偶数，则中间两个数值的平均值为中位值。标准 IQR——一组按顺序排列的数据，上四分位值与下四分位值之间的差称为四分位距（IQR），IQR 乘以因子 0.741 3 得到标准 IQR，它是稳健统计技术处理中用于表示数据分散程度的一个量，其值相当于正态分布中的标准偏差。

结果评价为：$|Z| \leq 2$，为满意结果；$2 < |Z| < 3$，为有问题结果，鼓励实验室复查结果；$|Z| \geq 3$，为不满意结果，要求实验室分析原因并展开纠正措施。

1.3.2　误差系数法

用考核样品定值实验得出的参考值作为公议值，将检测结果与参考值比较，得到的误差再与参考值的不确定度比较，计算误差系数，误差系数 =（结果 - 参考值）/不确定度[10]。

结果评价为：| 误差系数 | ≤1，为合格结果；| 误差系数 | >1，为偏离结果，需要分析原因并展开纠正措施。即检测结果落在参考值及不确定度范围内为合格，否则为不合格。

2　比对结果

2.1　稳健统计判定结果

实验室间比对共 15 个实验室参加，采用稳健 Z 比分数法对结果进行统计，结果见表 1。从表 1 可以看出，对二甲苯 + 间二甲苯、苯乙烯和异丙苯的比对为满意结果的均为 14 家，占参加实验室的93.3%；乙苯和邻二甲苯的比对为满意结果的均为 13 家，占参加实验室的 86.7%；苯的比对为满意结果的为 12 家，占参加实验室的 80.0%；甲苯的比对为满意结果的为 11 家，占参加实验室的 73.3%。

表 1　实验室间比对结果汇总（稳健统计法）

实验室代码		003	007	015	016	024	035	041	048	056	082	095	103	105	113	123	合格率/%
苯	实测值	64.2	35.4	31	31	28.1	57.6	29	28	28.6	31.7	29	28.5	29.4	29.5	28.6	80
	Z 比分数	14.9	2.66	0.6	0.77	-0.47	12.2	0.1	-0.51	-0.26	1.07	-0	-0.3	0.09	0.13	-0.26	
	比对结果	不满意	有问题	满意	满意	满意	不满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
甲苯	实测值	64.7	35	30	30.5	24.2	40	29	27.4	30.6	31.5	25	27.9	28.1	28.6	27.9	73.3
	Z 比分数	16.5	2.93	0.7	0.87	-2.01	5.21	0.2	-0.55	0.91	1.33	-2	-0.32	-0.23	0	-0.32	
	比对结果	不满意	有问题	满意	满意	有问题	不满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
乙苯	实测值	95.2	33.4	30	29.4	25.7	26.5	28	26.1	29.8	30	28	27.4	27.8	27.9	26.4	86.7
	Z 比分数	31.8	2.56	0.9	0.66	-1.09	-0.71	0	-0.9	0.85	0.95	0	-0.28	-0.1	-0.05	-0.76	
	比对结果	不满意	有问题	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
对二甲苯 +	实测值	53.3	29.3	51	49.9	43.3	52	47	44.3	50.6	50.2	49	45.9	47	45.7	46.5	93.3
间二甲苯	Z 比分数	1.65	-4.96	1.1	0.72	-1.1	1.29	0	-0.83	0.91	0.8	0.4	-0.38	-0.08	-0.44	-0.22	
	比对结果	满意	不满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
苯乙烯	实测值	64	31.5	31	32.7	28.2	33.2	28	27.1	29.7	31.6	23	27.8	28.9	28.3	26	93.3
	Z 比分数	11.1	0.91	0.7	1.29	-0.13	1.44	-0	-0.47	0.35	0.94	-2	-0.25	0.09	-0.09	-0.82	
	比对结果	不满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
邻二甲苯	实测值	62.6	33.1	29	30.1	26	25	27	26.3	29.7	31.7	26	27.2	28.9	26.6	25.3	86.7
	Z 比分数	15.1	2.26	0.6	0.96	-0.83	-1.26	-0	-0.7	0.78	1.65	-1	-0.3	0.44	-0.57	-1.13	
	比对结果	不满意	有问题	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
异丙苯	实测值	63.2	34.2	31	34	29	37.2	30	28	34.3	33.8	27	28	30	30.6	28	93.3
	Z 比分数	7.37	0.85	0.2	0.81	-0.31	1.53	-0	-0.54	0.88	0.76	-1	-0.54	-0.09	0.04	-0.54	
	比对结果	不满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	满意	
	总评价	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	73.3

2.2　误差系数法判定结果

采用误差系数法进行统计的结果见表 2。对二甲苯 + 间二甲苯比对为合格结果的有 14 家，占参加实验室的 93.3%；乙苯、邻二甲苯和异丙苯比对为合格结果的有 13 家，占参加实验室的86.7%；苯、甲苯和苯乙烯比对为合格结果的有 12 家，占参加实验室的 80.0%。

表 2　实验室间比对结果汇总(误差系数法)

实验室代码		003	007	015	016	024	035	041	048	056	082	095	103	105	113	123	合格率/%
苯	实测值	64.2	35.4	30.6	31	28.1	57.6	29.4	28	28.6	31.7	28.8	28.5	29.4	29.5	28.6	80
	误差系数	6.88	1.35	0.42	0.5	-0.06	5.62	0.19	-0.08	0.04	0.63	0.08	0.02	0.19	0.21	0.04	
	比对结果	偏离	偏离	合格	合格	合格	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
甲苯	实测值	64.7	35	30.2	30.5	24.2	40	29	27.4	30.6	31.5	24.5	27.9	28.1	28.6	27.9	80
	误差系数	6.83	1.12	0.19	0.25	-0.96	2.08	-0.04	-0.35	0.27	0.44	-0.9	-0.25	-0.21	-0.12	-0.25	
	比对结果	偏离	偏离	合格	合格	合格	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
乙苯	实测值	95.2	33.4	29.9	29.4	25.7	26.5	28	26.1	29.8	30	28	27.4	27.8	27.9	26.4	86.7
	误差系数	14.08	1.21	0.48	0.37	-0.4	-0.23	0.08	-0.31	0.46	0.5	0.08	-0.04	0.04	0.06	-0.25	
	比对结果	偏离	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
对二甲苯+	实测值	53.3	29.3	51.3	49.9	43.3	52	47.3	44.3	50.6	50.2	48.8	45.9	47	45.7	46.5	93.3
间二甲苯	误差系数	0.68	-2.18	0.44	0.27	-0.51	0.52	-0.04	-0.39	0.36	0.31	0.14	-0.2	-0.07	-0.23	-0.13	
	比对结果	合格	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
苯乙烯	实测值	64	31.5	30.9	32.7	28.2	33.2	27.8	27.1	29.7	31.6	23.4	27.8	28.9	28.3	26	80
	误差系数	8.36	0.98	0.84	1.25	0.23	1.36	0.14	-0.02	0.57	1	-0.86	0.14	0.39	0.25	-0.27	
	比对结果	偏离	合格	合格	偏离	合格	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
邻二甲苯	实测值	62.6	33.1	29.3	30.1	26	25	27.2	26.3	29.7	31.7	26.1	27.2	28.9	26.6	25.3	86.7
	误差系数	6.88	1.21	0.48	0.63	-0.15	-0.35	0.08	-0.1	0.56	0.94	-0.13	0.08	0.4	-0.04	-0.29	
	比对结果	偏离	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
异丙苯	实测值	63.2	34.2	31.3	34	29	37.2	29.5	28	34.3	33.8	27.4	28	30	30.6	28	86.7
	误差系数	4.89	0.86	0.46	0.83	0.14	1.28	0.21	0	0.88	0.81	-0.08	0	0.28	0.36	0	
	比对结果	偏离	合格	合格	合格	合格	偏离	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
	总评价	不合格	不合格	合格	不合格	合格	不合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	73.3

2.3　比对结果总评价

各实验室检测项目中有一个项目比对结果不满意(偏离)或有问题即判定此实验室比对结果为不合格。采用稳健统计法进行统计该次参加实验室总合格率为 73.3%(见表 1),采用误差系数法判定该次参加实验室总合格率为 73.3%(见表 2)。

3　讨论

从比对结果看,该次参加比对的共 15 个实验室,用稳健统计法和误差系数法判定,总评价合格实验室数量均为 11 个,占参加实验室的 73.7%。用稳健统计法,结果不合格的实验室为 003,007,024 和 035,按误差系数法判定,结果不合格的实验室为 003,007,016 和 035。

大部分检测结果采用 2 种方法进行判定时结果一致,即采用稳健统计法判定为满意的结果,采用误差系数法判定时为合格结果,而稳健统计法判定为不满意的结果,采用误差系数法判定时为偏离结果,2 种方法判定一致的结果占总结果数的 93.0%。2 种方法判定不一致的结果主要为实验室 016,035 的苯乙烯和实验室 035 的异丙苯,稳健统计法判定结果为满意,而误差系数法判定结果为偏离。

从统计结果看,参加实验室检测结果的中位值与参考值之间呈现的偏差总体较小,多数在 5% 以内,且因被测物的不同存在明显的差异,异丙苯的偏差最大(8.6%),其次为苯乙烯(5.1%),对二甲苯+间二甲苯的偏差最小(-0.6%),详见表 3。可见中位值与参考值之间偏差较小的项目,采用两种统计方法的判定结果一致程度较好,中位值与参考值之间的偏差越大,两种统计方法的结果一致程度越差。

表 3　参加实验室检测结果中位值与样品参考值比较

检测项目	中位值	参考值	相对偏差/%
苯	29.2	28.4±5.2	2.8
甲苯	28.6	29.2±5.2	-2.1
乙苯	28.0	27.6±4.8	1.4
对二甲苯+间二甲苯	47.3	47.6±8.4	-0.6
苯乙烯	28.6	27.2±4.4	5.1
邻二甲苯	27.9	26.8±5.2	4.1
异丙苯	30.4	28.0±7.2	8.6

4　结语

通过比较稳健统计法和误差系数法在该次比对结果中的应用,发现两种方法的统计结果的差异较小,对于参加实验室整体能力的评价结果一致。

(下转第 29 页)

对于隔声窗隔声性能现场监测,采用类似声屏障插入损失的方法建立参考点及受声点,监测方便易行,具有实用性及可操作性。

(2)该研究选取真空玻璃及中空玻璃隔声窗进行对比,真空玻璃保温隔热性能良好,适合家庭生活环境。监测结果表明:采用真空玻璃后,对于500 Hz 倍频带以下的噪声比中空玻璃隔声更有效,各频带隔声量增加了 4 ~ 7 dB,解决了普通中空玻璃普遍存在的低频共振低谷现象;若采用组合隔声窗进行遮挡后,在全频带的隔声量达到25 dB,能够为房间内提供一个良好的生活环境。

(3)对交通噪声的控制,应当因地制宜,首先应尽量考虑从源头控制,改进汽车降噪工艺,降低声源噪声。交通规划应当与声环境保护规划相协调,通过合理构建交通网络,提高交通效率,总体减轻地面交通噪声对周围环境的影响,隔声窗虽然能够改善室内声环境,但其室外声环境质量无法改变,不能解决噪声污染的根源问题。

(4)根据文献[5]的要求,隔声窗隔声性能级数分为 6 级,实验室测量结果的分级指标值在 20 ~45 dB。研究采用现场监测方法,利用交通噪声作为自然声源,采用真空玻璃的隔声量为21 dB,中空与真空玻璃组合隔声量也仅为 25 dB。因此,应当针对交通噪声的频谱特性,加强对隔声窗研制的选性研究,使其在实际使用过程中能体现预期要求。

[参考文献]

[1] 南京市环境质量报告书(2012 年度)[R]. 2012:96 - 97.

[2] 环境保护部. 地面交通噪声污染防治技术政策[Z]. 2010.

[3] 储益萍. 道路交通噪声控制措施的技术、经济比较分析 [J]. 环境污染与防治,2011(5):107 - 110.

[4] 王公玉. 浅谈民用隔声窗的研制[J]. 黑龙江环境通报,2013(3):84 - 87.

[5] GB/T 8485 - 2008　建筑门窗空气声隔声性能分级及检测方法[S].

[6] 陈卫松,邱小军,刘嘉俊. 隔声现场测量的扬声器声源法改进[J]. 噪声与振动控制,2007(3):138 - 144.

[7] HJ/T 90 - 2004　声屏障声学设计和测量规范 [S].

(上接第 20 页)

对实验室间比对结果的分析需要选用合适的统计方法,要考虑样品的均匀性、稳定性、保存时间、保存条件、交接状态、样品基体和待测组分特点等。该次比对的检测项目为苯系物,属易挥发组分,样品在发放和接收过程中均处于常温环境下,未冷藏保存,且比对实施的时间距离样品定值的时间较长,所以最好不采用以参考值为公议值的误差系数法。

统计方法的选择同时与实验室比对的目的和实施过程有关。若比对目的为检验行业或领域内实验室结果的可比性和整体偏离程度,宜采用以中位值为公议值的统计方法。而误差系数法更适用于对某个实验室的定值考核、认证检查中。

稳健统计法是实验室间比对或其他能力验证活动的国际通用的统计方法,这种方法给予极端值较低的权重,在计算参量时将极端值的影响降到最低,统计结果更为合理,尤其适用于参加实验室数量较多的情况。

[参考文献]

[1] 王清华,陈丹青. 基于实际水样的实验室间比对结果评价与分析[J]. 科技资讯,2012(6):64 - 65.

[2] 赵馨,李业鹏,常迪,等. 2006 年全国省级疾控中心食品中铅、砷含量实验室间比对结果分析[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(1):10 - 11.

[3] 邱跃龙,姬中华,周映,等. 铝合金中 Si、Fe 含量测定的实验室间比对结果分析[J]. 中国无机分析化学,2011(2):66 - 69.

[4] 王卫华,卢晓华,徐锐锋,等. 酱油中 3 - 氯 - 1,2 - 丙二醇检测实验室间比对分析[J]. 化学分析计量,2012,21(5):89 - 91.

[5] 甘露,王苏明. 生态地球化学调查评价形态分析实验室间比对试验结果分析[J]. 中国环境监测,2011,27(4):9 - 15.

[6] 董芳. 实验室间比对结果统计处理采用方法的比较分析[J]. 现代测量与实验室管理,2009(4):57 - 59.

[7] 邢小茹,马小爽,田文,等. 实验室间比对能力验证中的两种稳健统计技术探讨[J]. 中国环境监测,2011,27(4):4 - 8.

[8] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS - GL02:2006 能力验证结果的统计处理和能力评价指南[S].

[9] 王承忠. 实验室间比对的能力验证及稳健统计技术[J]. 理化检验 - 物理分册,2004,40(11):589 - 596.

[10] 宋国强,施敏芳,李可芳,等. 用有证标准样品进行能力验证的方法探讨[J]. 环境科学与技术,2004,27(6):42 - 43.