

森林土壤标准物质的研究

——标准值的确定*

张 萍 杨光滢 祁月清

摘要 在森林土壤标准物质标准值的确定中,每一项目均采用两种以上准确、可靠的测定方法,其中多数是采用国家标准森林土壤分析方法进行分析定值^[1]。共完成定值项目:石灰性褐土16个,黄红壤15个,杉木叶16个。定值数据的统计处理步骤为:可疑值剔除、正态分布检验、计算标准值及不确定度。

关键词 森林土壤标准物质、标准值、不确定度、定值

标准物质是具有高度均匀性、良好稳定性和量值准确性的一种测量标准。作为分析测量中的“量具”,标准物质可用来校准测量仪器,评价测量方法和确定特性量值,考核操作人员的技术水平等,是分析测定中传递准确量值的重要工具。标准物质只有在确定了标准值之后才具有标准物质的价值。森林土壤标准物质在均匀性检验达到要求之后,在进行稳定性检验的同时邀请具有国内较高水平的10个单位的实验室协作定值,全部定值工作在2年内完成。

1 定值试验原则

为确定森林土壤标准样品的标准值而进行的测试工作是按以下原则进行的:

- (1) 与具有较高测试水平的多个实验室协作定值。
- (2) 采用两种以上准确可靠的测定方法进行定值。并事先采用几种国际国内一级标准物质对所采用的方法进行完善和验证。
- (3) 采用国家技术监督局1988年颁布的“森林土壤分析方法”(国家标准)^[1]。
- (4) 为了使测试项目具有较高的准确度,有效态养份定值,事先进行了几个单位的预备试验;全量项目测定时要求同时报出标准样品的测定值。
- (5) 为了控制分析测量质量,使定值工作按实验设计的技术要求进行,制订了森林土壤标准物质定值实验规范,对定值项目、完成时间、测试方法、质量要求等作了规定。

1992—03—04收稿。

张萍助理研究员(中国林业科学研究院环境影响评价中心 北京 100091);杨光滢,祁月清(中国林业科学研究院林业研究所)。

*本文是国家技术监督局标准化项目“森林土壤标准物质研究”中的部分研究结果。参加定值的单位有:广西林科所土化室、陕西农科院测试中心、沈阳农业大学土化系、中科院综考会分析室、中科院南京土壤所、辽宁省林科院、浙江农业大学土化系、中国林科院分析中心、北京农业大学土化系。

本项研究工作在张万儒研究员、韩永志研究员的指导下进行,特此致谢。

2 定值数据的统计处理^[2]

收集整理各个协作试验室提供的数据,根据客观分析审核原始数据,即根据所用的分析方法、分析条件等情况,对原始数据进行取舍。对每个实验室的一组独立测量结果,在技术上剔除可疑值后,再进行统计处理。

2.1 高群值的剔除及统计值的计算

数据的离群值影响着数据的分布,因而,对各实验室用不同方法测得的每一组数据按狄克逊(Dixon)法则剔除可疑值。本项研究共取得分析数据2 135个,在这一步骤上均通过检验。然后求出每一组测定数据的统计值(见公式(1)、(2)、(3))。

$$\text{算术平均值 } \bar{X} = \sum_{i=1}^N X_i / N \quad (1)$$

$$\text{标准偏差 } S = \sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 / (N - 1)} \quad (2)$$

$$\text{变异系数 } CV = S / \bar{X} \quad (3)$$

2.2 测量数据的正态性检验^[3]

当测定次数 $n \leq 50$ 时采用夏皮罗—威尔克(Shapiro-Wilk)检验法:将数据按从小到大的顺序排列,检验的统计量为:

$$W = \{\sum a_k [X_{n+1-k} - X_k]\}^2 / \sum_{k=1}^n (X_k - \bar{X})^2 \quad (4)$$

式(4)中分子下标的 k 值,对于测量次数 n 是偶数时则为 1 到 $n/2$; 对于测量次数是奇数时则为 1 到 $(n-1)/2$ 。系数 a_k 是与 n 及 k 有关的特定值(查表得知)。统计量的判据是当 $W > W(n, p)$ 时,则接受测定数据为正态分布。 $W(n, p)$ 是与测量次数 n 及置信概率 p 有关的数值(查表得知)。以标准物质 GSB B10001-92 的 MgO% 数据为例,首先将其 49 个数据全部输入计算机,进行排序、计算,得 $W = 0.958$,查表有 $W(n, p) = 0.947$ (其中 $n = 49$, $p = 0.95$), 因 $0.958 > 0.947$ 故接受该组数据为正态分布。

当测定数据 $n \geq 50$ 时,采用达戈斯提诺(D'Agostino)法检验数据的正态性:将数据按由小到大的顺序排列,检验的统计量是:

$$Y = \sqrt{n} \left(\frac{\sum \left[\left(\frac{n+1}{2} - k \right) (X_{n+1-k} - X_k) \right]}{n^2 \sqrt{m^2}} - 0.282 094 79 \right) / 0.029 985 98 \quad (5)$$

以标准物质 GSB B10002-92 的 N% 数据为例:由计算机排序、计算得 $Y = -2.392$,查表得 $Y(n, p) = -2.74 \sim 1.06$ (其中 $n = 65$, $p = 0.95$)。可见 Y 值介于相应的区间之内,故可接受该组数据为正态分布。

对于不服从正态分布的数据组,绘制频数值方图,以便对正态性检验进行补充。本标准样品除了土壤质地没作正态检验外,共对 45 个项目作了正态检验,其中 10 个不符合正态分布,正态率达 77.8%。正态检验见表 1。

表1 测量数据的正态性检验结果

GSB B10001—92					GSB B10002—92				
项 目	数 据 个 数	$W(Y)$ ① 临 界 值	$W(Y)$ 实 测 值	结 论	项 目	数 据 个 数	$W(Y)$ 临 界 值	$W(Y)$ 实 测 值	结 论
N	61	(-2.68~1.13)	(-0.703)	正态	N	65	(-2.68~1.13)	(-2.392)	正态
P ₂ O ₅	51	(-2.74~1.06)	(0.884)	正态	P ₂ O ₅	50	(-2.74~1.06)	(-1.128)	正态
K ₂ O	52	(-2.74~1.06)	(0.348)	正态	K ₂ O	48	0.947	0.960	正态
CaO	50	(-2.74~1.06)	(0.991)	正态	CaO				
MgO	49	0.947	0.958	正态	MgO	50	(-2.74~1.06)	(-1.187)	正态
Fe ₂ O ₃	44	0.944	0.953	正态	Fe ₂ O ₃	44	0.944	0.948	正态
MnO	51	(-2.74~1.06)	(-0.866)	正态	MnO	44	0.944	0.945	正态
Al ₂ O ₃	39	0.939	0.891	否	Al ₂ O ₃	38	0.938	0.938	正态
SiO ₂	44	0.944	0.946	正态	SiO ₂	41	0.944	0.945	正态
有机质	50	0.947	0.959	正态	有机质	61	(-2.68~1.13)	(-2.210)	正态
GSB B10003—92					GSB B10004—92				
水解 N	56	(-2.74~1.06)	(-1.714)	正态	水解 N	60	(-2.68~1.13)	(0.563)	正态
有效 P	51	(-2.74~1.06)	(0.977)	正态	有效 P	56	(-2.74~1.06)	(0.284)	正态
速效 K	60	(-2.68~1.13)	(-1.435)	正态	速效 K	64	(-2.68~1.13)	(-0.754)	正态
pH					pH	49	0.947	0.900	否
H ⁺	48	0.947	0.838	否	H ⁺			0.871	否
阳离子 交换量	—	—	—		阳离子 交换量	42	0.947	0.917	否
交换性 盐基总量	—	—	—		交换性 盐基总量	52	(-2.74~1.06)	(0.859)	正态
GSB B64001—92					GSB B64001—92				
项 目	数 据 个 数	$W(Y)$ 临 界 值	$W(Y)$ 实 测 值	结 论	项 目	数 据 个 数	$W(Y)$ 临 界 值	$W(Y)$ 实 测 值	结 论
N	58	(-2.74~1.06)	(-2.214)	正态	SiO ₂	30	0.927	0.941	正态
P	53	(-2.74~1.06)	(0.393)	正态	Cl	24	0.916	0.918	正态
K	53	(-2.74~1.06)	(0.597)	正态	灰分	50	(-2.74~1.06)	(-0.611)	正态
Ca	47	0.946	0.948	正态	Zn	29	0.926	0.902	否
Mg	47	0.946	0.948	正态	Cu	35	0.934	0.969	正态
Fe	35	0.934	0.938	正态	B	27	0.923	0.912	否
Mn	46	0.940	0.922	否	Na	31	0.929	0.841	否
Al	35	0.934	0.905	否	S	24	0.916	0.767	否

注: ①()内的数值为 Y 值, 不带()的数值为 W 值。

表1中 GSB B10003—92 和 GSB B10004—92 标样中 pH 的正态检验结果均为否。因考虑到 pH 的定义是溶液中氢离子浓度的负对数, 一般经对数计算后的数据组的分布类型已改变, 为此, 将 pH 换算成[H⁺]浓度, 然后再次进行正态检验, 然而计算结果仍不正态(两次计算结果均列入表1中)。因此将定值数据 pH 定为参考值; 定值数据仍直接用 pH 值计算。

2.3 数据的选取

将每个实验室的每种测量方法所测数据的平均值 \bar{X} 视为单次测量值, 构成一组新的测量数据, 从技术上剔除可疑值后, 用狄克逊法则从统计上进行检验, 剔除离群值。研制中的353

个数据组,有2个数据组被剔除,数据选取率为99.4%。

2.4 标准值的确定

把新构成的每一组数据视为等精度测量值,并求其总平均值 \bar{X} ,标准偏差 S_x 。用总平均值表示该项的标准值,用 $(S_x/\sqrt{m})t_{\alpha}(m-1)$ (m 为实验数据组数)表示测量的不确定度,则测量结果的置信范围表示为:

$$\bar{X} \pm t_{\alpha}(m-1)S_x/\sqrt{m} \quad (6)$$

以标准物质 GSB B10004—92黄红壤中速效K含量的定值为例(表2),说明森林土壤标准物质标准值的统计方法。由10个实验室提供的10组共64个独立数据列于表1中。对所有原始数据进行技术上的初审后,用狄克逊法则从统计上剔除离群值,经检验,每组内及10组各平均值之间不存在可疑值,因此认为64个数据均有效。正态检验证明测定数据呈正态分布。

将各组平均值视为单次测量值,计算总平均值 \bar{X} 和标准偏差 S_x ,得 $\bar{X} = 42$, $S_x = 4.0$ 。

由以上信息计算出标准值的不确定度:

$$\Delta\bar{X} = \pm t_{0.05}(m-1)S_x/\sqrt{m} = 3$$

则标准物质 GSB B10004—92中速效K含量的标准值定为: $42 \pm 3(\text{mg/kg})$ 。

按照同样的方法确定了森林土壤标准物质研制的土壤、植物样品各项目的标准值。

表2 黄红壤(标准物质GSB B10004—92)速效K标准值的确定 (单位: mg/kg)

实验室编号	分析方法	各 次 测 定 值										\bar{x}	S	CV%	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
01	I	43	44	46	45	45	46	46	49	49	43	45	1.17	2.6	
02	I	40	42	42	45	44	43	—	—	—	—	43	1.75	4.1	
03	II	38	39	37	36	36	36	—	—	—	—	37	1.26	3.4	
04	I	41	45	47	41	42	41	—	—	—	—	43	2.56	6.0	
05	I	46	46	44	51	49	49	—	—	—	—	48	2.59	5.4	
06	II	47	44	45	45	44	46	—	—	—	—	45	1.17	2.6	
07	I	44	44	44	42	44	42	—	—	—	—	43	1.03	2.4	
08	III	33	34	35	34	34	34	—	—	—	—	34	0.63	1.9	
09	III	42	41	41	41	41	41	—	—	—	—	41	0.41	1.0	
10	I	39	40	40	41	42	41	—	—	—	—	40	1.05	2.6	
		$\bar{X} = 42$					$S_x = 4.0$								
		标准值 $X \pm t_{0.05}(m-1)S_x/\sqrt{m} = 42 \pm 3$													

注:表中分析方法, I为乙酸铵浸提—火焰光度法, II为乙酸铵浸提—原子吸收法, III为乙酸铵浸提—ICP法。

3 标准值的确定原则

为了保证结果的可靠性,不仅要求分析数据来自多个实验室,以及采用多种准确、可靠的分析方法进行测定,而且各种分析方法的测定结果应该相互吻合。根据“一级标准物质国家计量技术规范”的规定,参照有关标准物质定值原则,森林土壤标准物质标准值确定的具体要求如下:

(1) 当某种元素的测定方法只有一种时,至少要有 8 组以上数据(每个分析数据一般是 6 次测定的平均值)。

(2) 如采用两种以上准确可靠的测定方法,则一般不少于 6 组数据。

(3) 正态检验符合要求。

(4) 相对不确定度小于 10%。

符合上述条件时,定为标准值,否则定为参考值。当相对不确定度偏大(>50%),数据为非正态分布,数据数小于 6 组,则定为信息值,结果数据只作研究参考,不作参比依据。本研究定值项目共 47 个,其中 33 个定为标准值,占全部定值项目的 70.2%,12 个定为参考值,占 25.5%,2 个定为信息值,占 4.3%(表 3)。

表 3 5 个标准物质的标准值及参考值

名称	标样编号 粒径(mm)	标准值 及不 确定度	N	P (P ₂ O ₅)	K (K ₂ O)	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Fe (Fe ₂ O ₃)	Mn (MnO)	Al (Al ₂ O ₃)	Si (SiO ₂)	有机质
石灰性 褐土	GSB B10001—92 0.149	标准值	0.69	0.62 (1.2)	19.3 (23.2)	9.6 (13.4)	7.0 (11.6)	30.2 (43.2)	0.56 (0.73)	72 ^① (137) ^①	322 (689)	14.9 —
		不确定度	0.03 (0.08)	0.03 (0.4)	0.3 (1.4)	1.0 (0.8)	0.5 (2.5)	1.7 (0.04)	0.03 —	— (7)	3 (7)	0.4 —
黄红 壤	GSB B10002—92 0.149	标准值	1.22	0.38 (0.86)	13.1 (15.7)	—	4.5 (7.4)	40.7 (58.2)	0.64 (0.83)	76 (144)	318 (680)	22.8 —
		不确定度	0.02 (0.04)	0.02 (0.5)	0.4 —	—	0.3 (0.5)	2.2 (3.1)	0.08 (0.10)	2 (3)	2 (4)	0.6 —

名称	标样编号	标准值 及不 确定度	水解N	有效P	速效K	阳离子交换量	交换性盐基总量	pH (水浸)	质地
石灰性 褐土	GSB B10003—92 2	标准值	55.1	21.9	110	—	—	7.9 ^①	壤土 ^①
		不确定度	6.5	1.5	6	—	—	—	—
黄红壤	GSB B10004—92 2	标准值	188	3.6	42	10.4 ^①	2.2 ^①	3.9 ^①	粘壤土 ^①
		不确定度	19	0.2	3	—	—	—	—

名称	标样编号	标准值 及不 确定度	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Si	Cl	灰分	(mg/kg)				
														Zn	Cu	B	Na	S
杉木叶	GSB B64001—92	标准值	9.13	0.98	3.2	11.4	2.09	0.16	0.87	0.24 ^①	1.3 ^①	0.38 ^①	49.5	19 ^①	12.1	14 ^①	49 ^②	583 ^②
		不确定度	0.24	0.03	0.3	0.6	0.06	0.02	0.06	—	—	—	1.6	—	1.2	—	—	—

注: ①为参考值, ②为信息值。

4 结语

(1) 森林土壤标准物质是检验森林土壤分析样品测定结果的准确度、校准测定仪器、提高分析数据质量的必不可少的手段和工具。1992年由国家技术监督局批准、发行, 国家标样编号为 GSB B10001—92, GSB B10002—92, GSB B 10003—92, GSB B 10004—92, GSB B64001—92。

(2) 标准值的准确度和精确度, 按照国家一级标准物质要求, 通过不确定度来检验。

(3) 标准物质在使用过程中应注意使用《森林土壤分析方法森林土壤国家标准(GB 7830~7892—8)》。

(4) 国外实验室已比较普遍地应用标准物质来检验分析数据的准确度;国内土壤标准物质研究还刚起步,应大力推广应用,以提高分析数据的质量,为农林业生产服务。

参 考 文 献

- 1 张万儒主编. 森林土壤分析方法[国家标准]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- 2 全浩主编. 标准物质及其应用技术. 北京: 中国标准出版社, 1990. 53~134.
- 3 韩永志. 测量数据的正态性检验. 地质实验室, 1986, 2(3), 187~193.
- 4 中国计量科学院. 国外化学计量概况. 北京: 计量出版社, 1987.

Study on the Reference Materials of Forest Soil Determination on the Certified Values of Reference Materials

Zhang Ping Yang Guangying Qi Yueqing

Abstract For the determination of certified values of reference materials of forest soil, two or more accurate and reliable analytical methods were used for the analysis of each chemical element. The most commonly used methods were the national standard analytical methods for forest soil. After the analysis the following certified items were accomplished: 16 for calcareous cinnamon soil, 15 for yellow-red earth, 16 for Chinese fir leaves. The statistical steps for processing the certified values are: to reject the outlier values, to examine the normal distribution, to calculate the certified values and to evaluate the uncertainty of the reference materials.

Key words reference materials of forest soil, certified value, uncertainty, certification

Zhang Ping, Assistant professor (The Center of Environmental Impact Assessment, CAF Beijing 100091), Yang Guangying, Qi Yueqing (The Research Institute of Forestry, CAF).