

田衍, 贺岩涛, 张覃, 等. 环境标准样品均匀性检验数据漂移校正方法探讨[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 425 - 433.

TIAN Kan, HE Yan - tao, ZHANG Qin, et al. Discussion on the Data Drift Correction Method in Homogeneity Assessment of Environmental Reference Materials[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 425 - 433.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201912040168】

环境标准样品均匀性检验数据漂移校正方法探讨

田衍, 贺岩涛, 张覃*, 郭伟臣, 赵亚娴, 岳亚萍, 杨永

(生态环境部标准样品研究所, 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029)

摘要: 均匀性检验是环境标准样品研制的重要技术环节, 在均匀性检验过程中, 数据漂移对环境标准样品均匀性判定及其不确定度评定的影响不容忽视。本文结合实例, 从实验方案和数理统计方法等方面探讨了随机分析法、随机区组法、内插校正法、趋势分析校正法等均匀性检验实验方案及数据漂移校正方法。提出采用 t 检验法判断数据漂移的显著性, 在数据漂移趋势不显著的情况下, 采用随机分析法进行标准样品的均匀性检验。在数据漂移显著的情况下, 宜采用内插校正法或趋势分析校正法对均匀性数据进行漂移校正。以某土壤中 Ni 元素均匀性检验为例, 经采用内插校正法和趋势分析校正法校正漂移数据后, 测量值的相对标准偏差 (RSD) 由 3.0% 分别下降为 1.4% 和 1.2%, 直线模型斜率的绝对值由 0.2003 mg/kg 分别下降为 0.02870 mg/kg 和 4.709×10^{-5} mg/kg。土壤中 Ni、Cu、Co、Tl 等 4 种重金属元素的瓶间均匀性不确定度分量 (u_{bb}) 与随机分析法相比, 下降最高达 78%。在长时间分析测试过程中数据漂移校正效果欠佳的情况下, 宜采用随机区组法进行标准样品的均匀性检验。

关键词: 环境标准样品; 均匀性评价; 漂移校正; 内插校正法; 趋势分析校正法; 随机区组法

要点:

- (1) 用 t 检验法判断标准样品均匀性检验数据漂移的显著性。
- (2) 探讨了均匀性检验中数据漂移校正方法。
- (3) 对比了各漂移校正方法的优缺点。

中图分类号: O213.1 **文献标识码:** A

环境标准样品作为环境监测量值传递与溯源的实物载体, 主要用于环境监测过程中的质量控制和质量保证 (QC/QA)、人员考核、分析方法验证、仪器校准等, 是保证全国环境监测数据准确、可比的计量标准^[1-3]。目前, 随着国家对环境监测数据质量要求的提高, 环境标准样品在环境监测领域的使用越来越受到重视^[4-5]。均匀性是批量制备环境标准样品必须具备的基本属性之一, 只有均匀性符合要求的标准样品, 才能进行稳定性研究和协作定值^[6]。对于土壤、沉积物等固体环境标准样品, 均匀性不确定度分量更是其不确定度的主要来源之一^[7-12]。

因此, 正确、合理地评价环境标准样品的均匀性及其不确定度对环境标准样品的研制具有重要意义。均匀性检验所用分析方法重点是保证具有不低于定值方法的精密度和足够的灵敏度 (GB/T 15000.3—2008《标准样品工作导则》), 但在实际均匀性分析测试过程中, 在检验样品数量较大、样品基体较复杂等情况下, 由于实验环境的变化或仪器性能本身的不稳定等, 经常导致测量数据产生趋势性漂移, 降低了标准样品均匀性判定结果的可靠性, 甚至可能产生不合逻辑的均匀性不确定度评定结果等, 给环境标准样品的研制及使用带来不利影响。

收稿日期: 2019-12-04; 修回日期: 2020-02-07; 接受日期: 2020-04-16

基金项目: 国家环境标准制修订项目 (2018-24)

作者简介: 田衍, 博士, 高级工程师, 主要从事国家环境标准样品研制。E-mail: kantian2006@126.com。

通讯作者: 张覃, 硕士, 工程师, 主要从事国家环境标准样品研制。E-mail: zhang.qin@ierm.com.cn。

影响分析数据漂移的因素较为复杂,相关校正方法报道不多,主要包括内标法、内插校正法等^[13-16]。在标准样品均匀性检验过程中,为减少数据漂移的影响,一般推荐采用随机分析法(GB/T 15000.3—2008),该法不对漂移数据进行校正,仅通过随机分析的方法,使数据漂移对样品单元间和单元内的影响完全随机化,以达到减小数据漂移对标准样品均匀性评价的影响。国际标准化组织(ISO)最新发布的标准样品导则(ISO Guide 35:2017)推荐采用趋势分析校正法进行数据漂移校正,但主要以原则性描述为主,缺少技术环节的详细指导^[17]。本文从实验方案和数理统计方法等方面,结合实例探讨了随机分析法、随机区组法、内插校正法、趋势分析校正法等方法应用于环境标准样品均匀性检验的技术细节,剖析了各方法的适用条件,以期对环境标准样品的均匀性评价提供借鉴。

1 实验部分

1.1 均匀性检验实验方案

对于批量制备的标准样品,依据样品总单元数和对标准样品均匀程度的了解,一般要求均匀性检验抽样的最小单元数在10~30之间,每个抽样单元应重复测量不少于2次(GB/T 15000.3—2008)。在均匀性检验分析结果存在趋势性漂移的情况下,可按照以下步骤进行均匀性检验:①采用随机分析法和随机区组分析等均匀性检验实验方案,这是目前均匀性检验样品分析常用方法,也是标准中推荐的方法;②在此基础上,如有必要,进行数据漂移趋势显著性判定,如果存在显著性漂移,采用内插校正法和趋势分析校正法等校正方法对数据漂移进行校正。

1.1.1 随机分析法

将制备的均匀性检验样品编号后,按随机顺序进行分析测试。如30瓶均匀性检验样品,每瓶样品3个子样,按随机函数表将90个样品排序后进行分析测试。

1.1.2 随机区组法

对抽取的多瓶均匀性检验样品,每瓶抽取一个子样分为1个区组,每次采用随机顺序完成1个区组样品的测试,通过多次独立分析完成全部区组样品的分析。

1.1.3 内插校正法

在随机分析法的基础上,用漂移校正样品对数据漂移进行监控。漂移校正样品可以是实际样品,

也可以是包含检验组分的其他样品。选定漂移校正样品测试频数后,先测试漂移校正样品,然后每测试几个样品(如5个、10个等)后重复测试漂移校正样品,为保证漂移校正结果的可靠性,漂移校正样品至少应平行分析2次以上。在整个测试过程中始终保持此频率对漂移校正样品进行分析测试。通过将漂移校正样品分析结果与其第1次分析结果进行 t 检验,或采用以下第1.1.4节趋势分析校正法中的直线模型等判定漂移趋势的显著性。如存在显著性漂移趋势,除第一个分析区间外,采用漂移校正样品的分析结果对每一个分析区间分别计算漂移校正系数,并对相应分析区间的结果进行校正,校正公式如下。

$$y'_i = \frac{y_i}{F_k} \quad (1)$$

$$F_k = \frac{C_k + C_{k+1}}{2C_1} \quad (2)$$

式中: y'_i 为校正后的数据, y_i 为分析测试的原始数据, F_k 为第 k 个分析区间的漂移校正系数, C_k 为漂移校正样品的第 k 个测试值。

1.1.4 趋势分析校正法

将均匀性检验样品按随机分析法进行分析测试,检查数据是否有可观察的趋势,利用测试数据建立数学模型并对测试值进行校正。以最常见的线性漂移为例,即假定数据漂移量是时间的线性函数,测量值(y)与样品分析序号(分析时间, x)之间的线性方程为 $y = bx + a$ (式中 a 为直线的截距, b 为直线的斜率)。用 t 检验法对直线斜率与零的差异进行显著性检验,直线斜率 b 的标准偏差(s_b)计算公式如下:

$$s_b = \frac{s_e}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3)$$

$$s_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - a - b x_i)^2}{m - 2}} \quad (4)$$

t_{cal} 计算值为:

$$t_{\text{cal}} = \frac{|b|}{s_b} \quad (5)$$

式中: s_e 为剩余标准偏差, m 为样品数量,其他各符号释义同上。在95%置信水平下,当 $t_{\text{cal}} \leq t_{0.95, n-2}$ 时,可认为检验组分的漂移是不显著的,可以忽略不计。当 $t_{\text{cal}} > t_{0.95, n-2}$ 时,则认为检验组分的漂移是显著的,通过将原始测量值与漂移量进行叠加,实现测量值的漂移校正,校正的公式如下。

$$y'_i = y_i - b(x-1) \quad (6)$$

1.1.5 均匀性检验评价方法

采用单因素方差分析法(ANOVA)评价标准样品均匀性的相关文献报道较多^[18-21]。标准样品瓶间均匀性不确定度分量(u_{bb})的计算分为以下两种情况(GB/T 15000.3—2008)。

(1)当瓶间均方(MS_b)远大于瓶内均方(MS_w),则瓶间均匀性标准不确定度评定公式为:

$$u_{bb} = \sqrt{(MS_b - MS_w)/n} \quad (7)$$

(2)当均匀性检验分析方法的重复性欠佳时,则瓶间均匀性标准不确定度公式为:

$$u'_{bb} = \sqrt{MS_w/n} \times \sqrt{2/\nu_w} \quad (8)$$

式中: n 为重复测量次数; ν_w 为瓶内自由度。重复性标准偏差 $s_r = \sqrt{MS_w}$ 。

1.2 数据来源和分析方法

本文所用数据均为土壤中重金属元素标准样品均匀性检验数据。分析方法为电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。

2 结果与讨论

2.1 随机分析法的适用条件及局限性

在均匀性检验样品数量较多、分析过程时间较长,或者样品基体较复杂等情况下,均匀性检验数据经常出现趋势性漂移,如果采用按单元间顺序依次重复测量,将会使数据漂移产生的系统误差更多统计在单元间测量方差中,使单因素方差分析法的统计量 F 值增大,这可能导致将本来均匀的标准样品判断为不均匀,产生误判,同时评定的瓶间均匀性不确定度分量也会偏大。为减小样品制备分装的趋势和数据漂移趋势可能存在的叠加效应,以及测量值趋势变化对均匀性检验统计分析结果的影响,普遍推荐采取随机分析法^[22-24],从而使数据漂移对单元内方差和单元间方差的影响完全随机化,对统计量 F 和瓶间均匀性不确定度分量不致产生较大影响(GB/T 15000.3—2008)。这在趋势性漂移不显著的情况下适用,但在均匀性检验测试结果存在显著趋势性漂移的情况下,如果不对数据漂移进行必要的校正,由数据漂移产生的系统分析误差必将统计到单元内测量方差中,相当于降低了分析方法的精密度,这与均匀性检验必须选择不低于定值方法精密度的分析方法要求相悖。

均匀性是一个相对概念,与当前的分析测试水平紧密联系,由于数据漂移导致精密度不好的分析

方法判断为均匀的样品,其实对于精密度良好的分析方法未必是均匀的,降低了均匀性结果判定的可靠性和严谨性。因此,在均匀性检验分析结果存在趋势性漂移的情况下,首先应采取措施降低漂移或者对分析结果进行必要的校正,否则会增加对标准样品均匀性产生误判的风险。

2.2 内插校正法和趋势分析校正法的示例及统计分析结果比较

内插校正法应用于数据漂移的校正已有文献^[13,25-26]报道,趋势分析法主要用于标准样品的稳定性研究^[27-32],ISO发布的标准样品导则(ISO Guide 35:2017)推荐采用趋势分析校正法对均匀性检验中的数据漂移进行校正。表1为某土壤中Ni元素的均匀性检验分析结果,采用分层随机法抽取20瓶均匀性检验样品,每瓶样品平行分析测试2次,共计测试40次。由分析结果可见,随着测试时间的增加,测试值呈现逐渐降低的趋势,最后一个样品的测试值只有第一个样品的92%,测试值的相对标准偏差(RSD)高达3.0%。以分析序列号与测试值进行线性回归分析,回归方程为 $y = -0.2003x + 89.6$ (y 为土壤中Ni元素的测试值, x 为分析序列号),回归方程斜率的标准偏差 $s_b = 0.01472\text{mg/kg}$, $t_{\text{cal}} = 0.2003/0.01472 = 13.6$, $t_{\text{cal}} > t_{0.95,38}(2.02)$,表明数据漂移是显著的。

分别采用内插校正法和趋势分析校正法对测试值进行校正,结果见表1。校正前后均匀性检验分析结果的比较见图1。由结果可见,测试值经采用内插校正法和趋势分析校正法校正后,RSD由3.0%分别下降为1.4%和1.2%,以分析序列号与校正后的测试值进行线性回归分析,并用 t 检验法检验斜率的显著性,结果表明直线的斜率与零无显著性差异,说明测量值的漂移趋势获得了很好的校正。

土壤中Ni、Cu、Co、Pb等4种重金属元素漂移校正前后均匀性检验数据分别采用单因素方差分析法进行统计分析,结果见表2,其中趋势分析法和内插法均匀性评价结果均是在随机分析测试基础上的统计分析结果。由结果可见,在数据漂移趋势显著的情况下,采用内插校正法和趋势分析校正法,测量值的精密度和重复性标准偏差(s_r)下降明显。与随机分析法相比,均匀性检验的4种重金属元素瓶间均匀性不确定分量均有不同程度的下降,最高下降幅度达78%。由此可见,数据漂移对标准样品均匀性不确定度的影响不容忽视,通过对数据漂移的校正,可有效避免对瓶间均匀性不确定度分量的不合理评定。

表1 土壤中Ni元素漂移校正前后均匀性检验分析结果

Table 1 Homogeneity data of Ni in soil before and after drift correction

分析序列	样品编号 ^①	Ni含量(mg/kg)			分析序列	样品编号 ^①	Ni含量(mg/kg)		
		校正前	内插法	趋势分析法			校正前	内插法	趋势分析法
监控样-1	-	26.4	-	-	监控样-4	-	25.3	0.9508 ^②	-
1	12-2	87.5	87.5	87.5	25	9-2	85.0	89.4	89.8
2	14-1	88.3	88.3	88.5	26	13-2	83.3	87.6	88.3
3	3-2	88.3	88.3	88.7	27	4-1	84.8	89.2	90.0
4	7-1	87.8	87.8	88.4	28	5-2	83.3	87.6	88.7
5	16-1	88.3	88.3	89.1	29	15-1	82.5	86.8	88.1
6	20-2	88.0	88.0	89.0	30	5-1	83.0	87.3	88.8
7	11-1	88.8	88.8	90.0	31	2-2	84.0	88.4	90.0
8	19-1	88.3	88.3	89.7	32	15-2	82.5	86.8	88.7
监控样-2	-	26.0	0.9811 ^②	-	监控样-5	-	24.9	0.9337 ^②	-
9	20-1	89.0	90.7	90.6	33	8-1	82.8	88.7	89.2
10	19-2	86.8	88.5	88.6	34	13-1	82.0	87.8	88.6
11	9-1	89.0	90.7	91.0	35	4-2	81.0	86.8	87.8
12	17-1	88.5	90.2	90.7	36	18-1	81.8	87.6	88.8
13	14-2	88.0	89.7	90.4	37	11-2	84.0	90.0	91.2
14	8-2	88.3	90.0	90.9	38	7-2	83.3	89.2	90.7
15	17-2	87.5	89.2	90.3	39	3-1	82.8	88.7	90.4
16	18-2	88.0	89.7	91.0	40	16-2	80.8	86.5	88.6
监控样-3	-	25.8	0.9678 ^②	-	监控样-6	-	24.4	-	-
17	2-1	85.5	88.3	88.7					
18	10-1	86.5	89.4	89.9					
19	12-1	86.0	88.9	89.6					
20	10-2	87.0	89.9	90.8					
21	6-2	87.0	89.9	91.0					
22	6-1	84.5	87.3	88.7					
23	1-1	83.5	86.3	87.9					
24	1-2	83.8	86.6	88.4					

注：①样品编号规则为：横线前面数字为瓶号，横线后面为子样编号。如12-2，其中12为第12瓶样品，2为第12瓶第2个子样；

②为漂移校正系数。

表2 土壤中4种重金属元素漂移校正前后均匀性检验分析结果比较

Table 2 Comparison of homogeneity data of four heavy metals in soil before and after drift correction

元素	直线方程	t_{cal}	校正方法	测量均值 (mg/kg)	RSD (%)	MS_b (mg/kg)	MS_w (mg/kg)	F	u_{lb} (mg/kg)	s_r (mg/kg)
Ni	$y = -0.2003x + 89.6$	13.61	随机分析法	85.5	2.2	7.091	6.153	1.15	0.986	2.48
			趋势分析法	89.4	0.84	1.142	1.108	1.03	0.417	1.05
			内插法	88.5	1.1	1.906	0.996	1.91	0.675	0.998
Cu	$y = -0.1499x + 67.6$	12.50	随机分析法	64.0	2.7	5.790	3.136	1.85	1.15	1.77
			趋势分析法	67.2	1.1	0.2828	0.1525	1.85	0.255	0.391
			内插法	66.4	0.92	0.7466	0.4955	1.51	0.354	0.704
Co	$y = -0.05642x + 33.2$	9.88	随机分析法	31.8	2.3	1.085	0.6270	1.73	0.479	0.792
			趋势分析法	33.2	1.1	0.2828	0.1525	1.85	0.255	0.391
			内插法	32.6	1.2	0.3115	0.1760	1.77	0.260	0.420
Tl	$y = 0.005912x + 3.17$	12.15	随机分析法	3.29	1.5	5.137×10^{-3}	6.555×10^{-3}	0.78	0.0322	0.0810
			趋势分析法	3.18	0.85	1.466×10^{-3}	1.073×10^{-3}	1.37	0.0140	0.0328
			内插法	3.19	0.81	1.347×10^{-3}	8.700×10^{-4}	1.55	0.0154	0.0295

2.3 内插校正法和趋势分析校正法的优缺点比较

内插校正法为每一个分析区间分别计算漂移校

正系数，校正模型简单，校正准确度高，适用范围也比趋势分析校正法广泛。为进一步提高校正的准确

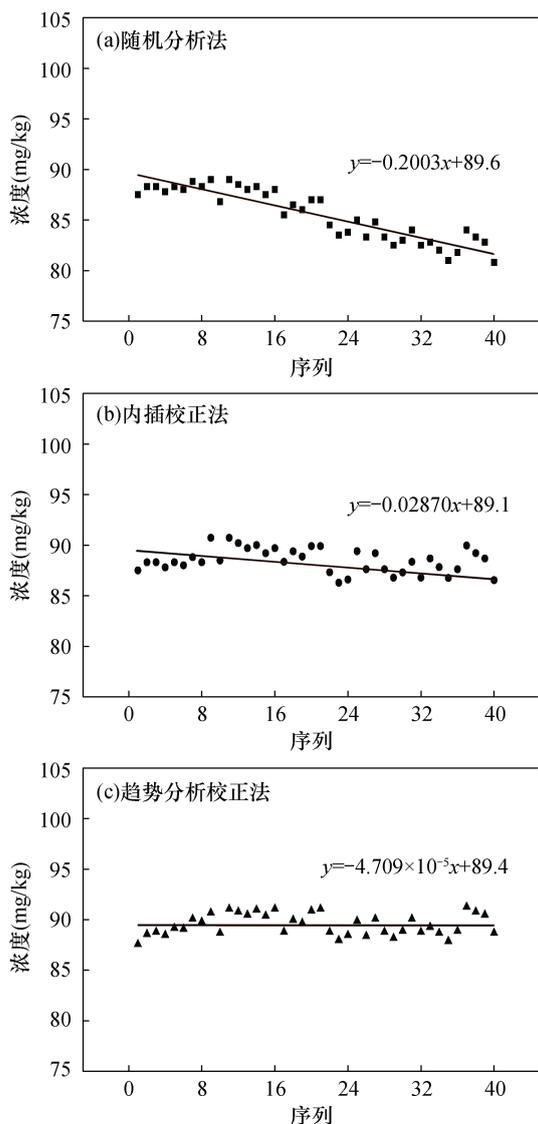


图 1 土壤中 Ni 元素漂移校正前后均匀性检验分析结果比较

Fig. 1 Comparison of homogeneity data of Ni in soil before and after drift correction

度,可假设每一个分析区间数据漂移均呈线性变化,根据内插法的校正原理,可为每一个样品分别计算一个漂移校正系数,这与数据实际漂移过程是连续变化的过程更为相符。内插校正法的主要缺点是校正系数取决于分析区间前后两个漂移校正样品分析的准确度,因此对漂移校正样品的分析准确度要求较高。此外,在测量过程中需要插入漂移校正样品,无疑会增加分析测试的工作量。

趋势分析校正法充分利用了全部分析数据,校正系数稳健性较内插校正法好。趋势分析校正法的校正效果与拟合曲线的质量直接相关,虽然大部分数据漂移类似于线性,但影响数据漂移的原因复杂,

多种因素共同作用的结果可能使数据漂移在一些情况下是非线性的,建立适合的漂移数据校正数学模型相对比较困难,导致趋势分析校正法适用范围没有内插校正法广泛。

2.4 随机区组法

随机区组设计在各种实验研究中被广泛应用^[33-35],但我国应用随机区组法进行标准样品的均匀性检验鲜见报道。均匀性检验抽样的最小单元数在 10~30 之间,按每单元平行分析 2~3 次计,样品测试数量在 20~90 之间。在样品前处理复杂冗长,或者测试值漂移校正效果欠佳等情况下,一次不能完成全部样品的分析测试,可采取随机区组法均匀性检验方案,即通过将均匀性检验样品分为多个区组,每次采用随机顺序仅完成一个区组样品的分析测试,通过多次独立分析完成全部区组样品的分析。由于不是一次完成全部样品的分析测试,测试值受样品均匀性和分析方法再现性两个因素影响,因此均匀性检验分析结果宜采用双因素无重复方差分析法评价。

以土壤中 Pb 元素均匀性检验为例,分层随机抽取 20 瓶均匀性检验样品,每瓶样品分析测试 3 次,共测试 60 次。将样品分为 3 个区组,每次完成 1 个区组样品的分析测试,分析结果见表 3。

表 3 随机区组法分析土壤中 Pb 元素分析结果

Table 3 Analytical results of Pb in soil using a randomized block design method

序号	Pb 平行测定结果(mg/kg)			测定平均值 (mg/kg)
	第 1 次测试	第 2 次测试	第 3 次测试	
1	20.5	20.4	19.2	20.0
2	21.2	20.1	19.4	20.2
3	20.4	20.3	19.7	20.1
4	20.2	20.7	19.3	20.1
5	20.2	20.3	19.1	19.9
6	21.3	19.7	19.5	20.2
7	20.7	19.1	19.2	19.7
8	20.3	19.6	19.4	19.8
9	19.8	19.4	19.2	19.5
10	21.2	20.3	19.5	20.3
11	19.9	20.4	19.4	19.9
12	20.0	19.6	19.5	19.7
13	19.6	19.2	19.5	19.4
14	19.5	19.4	19.7	19.5
15	20.7	19.6	19.5	19.9
16	19.8	19.6	19.3	19.6
17	21.2	20.0	19.4	20.2
18	20.3	19.3	19.6	19.7
19	20.4	19.2	19.6	19.7
20	19.8	19.1	19.2	19.4
均值	20.4	19.8	19.4	19.8

采用双因素无重复方差分析法的统计分析结果见表4。瓶间均匀性标准不确定度为： $u_{bb} = \sqrt{(\text{MS}_b - \text{MS}_w)/n} = \sqrt{(0.2522 - 0.1716)/3} = 0.164\text{mg/kg}$ 。

为评价随机区组法评价结果的可靠性,本研究后续将开展随机区组法与随机分析法的比对工作。

表4 土壤中Pb元素的双因素无重复方差分析法统计分析结果

Table 4 Statistical results of Pb in soil by two-factor non-repetitive analysis of variance

变异来源	离均差平方和 (SS)	自由度	均方 (MS)	F	P	F _{crit}
瓶间	4.793	19	0.2522	1.47	0.1531	1.87
区组间	9.012	2	4.5061	26.26	6.89×10^{-8}	3.24
瓶内	6.521	38	0.1716	-	-	-
总计	20.326	59	-	-	-	-

3 结论

本研究针对环境标准样品均匀性检验过程中测量数据产生趋势性漂移的问题,详细讨论了随机分析法、随机区组法、内插校正法、趋势分析校正法等方法在环境标准样品均匀性检验中的应用。结果表明:如果漂移趋势不显著,采用随机分析法有利于标准样品均匀性及不确定度的评价。在数据漂移显著的情况下,必须对测试数据进行校正。采用趋势分析校正法和内插校正法均可取得良好的校正结果。但在使用这两种校正方法时需要判断其校正能力,尤其是趋势分析校正法要判断漂移校正数学模型的合理性。在一次不能完成全部样品分析测试,或者在长时间分析测试过程中数据漂移校正效果欠佳的情况下,推荐采用随机区组法进行均匀性检验。

均匀性检验是标准样品研制中技术性较强、难度较大的环节。均匀性检验过程中产生数据漂移的原因复杂,且校正方法种类有限,对标准样品均匀性及其不确定度评价等相关工作还需深入开展研究。同时,需加快推进对最新ISO国际指南和标准的中文转换,以规范和指导我国环境标准样品研制工作。

4 参考文献

[1] 孙自杰,刘涛,田洪海. 环境标准样品发展现状及对策建议[J]. 化学试剂,2015,37(10):951-956.
Sun Z J, Liu T, Tian H H. Status and suggestions for China environmental reference materials [J]. Chemical Reagents,2015,37(10):951-956.

[2] 王在彬. 有证标准物质在检测实验室的3种应用[J]. 化学分析计量,2018,27(1):111-114.
Wang Z B. Three applications of certified reference material in testing laboratory [J]. Chemical Analysis and Meterage,2018,27(1):111-114.

[3] 黄林艳,刘海萍,赵亚娟,等. 环境基质有机标准样品研究进展[J]. 环境化学,2017,36(10):2115-2125.
Huang L Y, Liu H P, Zhao Y X, et al. Research progress on environmental matrix organic reference materials [J]. Environmental Chemistry,2017,36(10):2115-2125.

[4] 夏新,米方卓,冯丹,等. 国家环境监测网质量体系的构建[J]. 中国环境监测,2016,32(4):35-38.
Xia X, Mi F Z, Feng D, et al. Establish of quality system of national environmental monitoring network [J]. Environmental Monitoring in China,2016,32(4):35-38.

[5] 胡笑妍,冯元群,王炜,等. 地表水监测误差分析与对策[J]. 中国环境监测,2019,35(2):104-110.
Hu X Y, Feng Y Q, Wang W, et al. Analysis and countermeasure of monitoring error in surface water [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35 (2): 104-110.

[6] 胡晓燕. 标准样品的均匀性检验及判断[J]. 冶金分析,1999,19(1):41-43.
Hu X Y. Inspection and judgment of the homogeneity of certified reference samples [J]. Metallurgical Analysis, 1999,19(1):41-43.

[7] 王晓红,王毅民,高玉淑,等. 地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J]. 岩矿测试,2010,29(6):735-741.
Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference materials in China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010,29(6):735-741.

[8] 曾美云,陈燕波,刘金,等. 高磷铁矿石成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2019,38(2):212-221.
Zeng M Y, Chen Y B, Liu J, et al. Preparation of high-phosphorus iron ore reference materials for chemical composition analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(2):212-221.

[9] 辛文彩,夏宁,徐磊,等. 长江三角洲沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试,2017,36(4):388-395.
Xin W C, Xia N, Xu L, et al. Preparation of yangtze river delta sediment reference material [J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(4):388-395.

[10] Chew G, Sim L P, Ng S Y, et al. Development of a mushroom powder certified reference material for calcium, arsenic, cadmium and lead measurements [J]. Food Chemistry,2016,190:293-299.

- [11] 田衍,吴忠祥,张萍,等. 松花江哈尔滨段水系沉积物中无机元素环境标准样品的研制[J]. 岩矿测试, 2012,31(2):338-341.
Tian K, Wu Z X, Zhang P, et al. Development of sediment environmental reference materials of the Songhuajiang River in Haerbin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2):338-341.
- [12] 鲁炳闻,刘海萍,房丽萍,等. 8种有机氯农药土壤标准样品研制[J]. 分析试验室, 2016,35(4):435-439.
Lu B W, Liu H P, Fang L P, et al. Development of soil certified reference material for eight organochlorine pesticides[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016,35(4):435-439.
- [13] 柯瑞华. 光谱分析用块状标准物质均匀性检验试验方案研究[J]. 理化检验(化学分册), 2002,38(3):114-118.
Ke R H. Study on the experimental program for testing of homogeneity of disk form CRM for AES analysis[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2002,38(3):114-118.
- [14] 赵立凡,唐宏兵,欧阳运富,等. ICP-MS同时测定全血中多种微量元素[J]. 环境卫生学杂志, 2017,7(5):413-416.
Zhao L F, Tang H B, Ouyang Y F, et al. Simultaneous determination of micro elements in whole blood by ICP-MS[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2017,7(5):413-416.
- [15] 李三艳,罗正红,李辉,等. X射线荧光光谱法测定氧化铝中杂质含量的质量控制方法[J]. 冶金分析, 2019,39(9):32-38.
Li S Y, Luo Z H, Li H, et al. Quality control method for determination of impurities content in alumina by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2019,39(9):32-38.
- [16] 吴石头,王亚平,许春雪. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱:双外标结合基体归一定量校准策略[J]. 分析化学, 2017,45(7):965-972.
Wu S T, Wang Y P, Xu C X. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometer: A quantification strategy based on two reference materials and bulk normalization as 100% (wt) [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017,45(7):965-972.
- [17] ISO. Reference Materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability; ISO guide 35-2017[S/OL]. [2017-8]. <https://www.iso.org/standard/60281.html>.
- [18] 王雪莹,王飞飞,孙效轩,等. 钛矿石与钛精矿X射线荧光光谱分析与化学分析用标准样品的研制[J]. 中国无机分析化学, 2018,8(1):21-28.
Wang X Y, Wang F F, Sun X X, et al. Development of certified reference materials of titanium ore and ilmenite concentrate for X-ray fluorescence spectrometry & chemical analysis [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(1):21-28.
- [19] 余孔捷,黄杰,王丹红,等. 含毒死蜱残留茶叶的自然基体标准样品研制[J]. 分析试验室, 2014,33(11):1342-1344.
Yu K J, Huang J, Wang D H, et al. Development of natural matrix standard tea for quality control of chlorpyrifos residue analysis [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014,33(11):1342-1344.
- [20] 杨理勤,陈占生,谢璐,等. 卡林型金矿金砷成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2018,37(2):209-216.
Yang L Q, Chen Z S, Xie L, et al. Preparation of gold and arsenic certified reference materials for chemical composition analysis in carlin-type gold deposits[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018,37(2):209-216.
- [21] 刘妹,顾铁新,潘含江,等. 泛滥平原沉积物标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2018,37(5):558-571.
Liu M, Gu T X, Pan H J, et al. Preparation of seven certified reference materials for floodplain sediments[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018,37(5):558-571.
- [22] Tangpaisarnkul N, Tuchinda P, Wilairat P, et al. Development of pure certified reference material of stevioside [J]. Food Chemistry, 2018,255:75-80.
- [23] 房丽萍,杨刚,姜洋,等. 水质分析用多组分挥发性有机物质量控制标准样品研究[J]. 环境化学, 2016,35(4):688-696.
Fang L P, Yang G, Jiang Y, et al. Development of the certified reference material of volatile organic compounds [J]. Environmental Chemistry, 2016,35(4):688-696.
- [24] 刘海萍,鲁炳闻,房丽萍,等. 含13种有机氯农药土壤标准样品的研制[J]. 化工环保, 2016,36(1):110-114.
Liu H P, Lu B W, Fang L P, et al. Preparation of soil reference material containing 13 organochlorine pesticides [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016,36(1):110-114.
- [25] 王玉娟,张增坤,倪卫兵. 合理评估光谱标准样品的均匀性[J]. 金属功能材料, 2011,18(1):49-51.
Wang Y J, Zhang Z K, Ni W B. Rational evaluate homogeneity of standard reference materials for spectrometry [J]. Metallic Functional Materials, 2011,18(1):49-51.
- [26] 张惠,张鹏辉,杨娜,等. 水质污染监测用7种阴离子溶液标准物质的研制[J]. 化学试剂, 2019,41(6):

- 614-619.
- Zhang H, Zhang P H, Yang N, et al. Preparation of 7 kinds of anions solution reference materials for monitoring water pollutants [J]. Chemical Reagents, 2019, 41(6): 614-619.
- [27] 刘海萍, 王伟, 马小爽, 等. 有机氯农药质控环境标准样品稳定性 [J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2279-2286.
- Liu H P, Wang W, Ma X S, et al. Stability study of organochlorine pesticides in methanol reference material [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2279-2286.
- [28] 封跃鹏, 邱赫男, 房丽萍, 等. 25种VOCs混合溶液标准样品稳定性及其不确定度研究 [J]. 分析试验室, 2015, 34(10): 1169-1173.
- Feng Y P, Qiu H N, Fang L P, et al. Study on the stability and uncertainty of solution certified reference material for 25 kinds mixed volatile organic compounds [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(10): 1169-1173.
- [29] 纪洁, 李秀琴, 毛婷. 苹果醋中安赛蜜、山梨酸和日落黄成分分析标准物质的研制 [J]. 计量学报, 2017, 38(4): 507-512.
- Ji J, Li X Q, Mao T. Development of component analysis reference material for acesulfame potassium, sorbic acid and sunset yellow in apple vinegar beverage [J]. Acta Metrologica Sinica, 2017, 38(4): 507-512.
- [30] 李筱翠, 卢晓华, 扈蓉, 等. 脱脂乳粉中硝酸盐、亚硝酸盐标准物质制备技术与评估 [J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 749-754.
- Li X C, Lu X H, Hu R, et al. Research on preparation and characterization of nitrate and nitrite reference material in skim milk powder [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(6): 749-754.
- [31] Yarita T, Otake T, Aoyagi Y, et al. Development of soybean certified reference material for pesticide residue analysis [J]. Talanta, 2014, 119: 255-261.
- [32] Baranowska I, Buszewski B, Namieśnik J, et al. Development of potential candidate reference materials for drugs in bottom sediment, cod and herring tissues [J]. Chemosphere, 2017, 169: 181-187.
- [33] 于晓洁, 王彤. 随机区组设计方差分析中应注意的几个问题 [J]. 现代预防医学, 2012, 39(8): 1881-1884.
- Yu X J, Wang T. Some issues on the ANOVA of randomized block design [J]. Modern Preventive Medicine, 2012, 39(8): 1881-1884.
- [34] 张林泉. 随机区组设计的方差分析及其应用研究 [J]. 湖南理工学院学报(自然科学版), 2013, 26(1): 31-34.
- Zhang L Q. Variance analysis of randomized block design and its application research [J]. Journal of Hunan Institute of Science and Technology (Natural Sciences), 2013, 26(1): 31-34.
- [35] 文天才, 何丽云, 闫世艳, 等. 动态分层区组随机分配方法在临床随机对照试验中的应用 [J]. 中国循证医学杂志, 2018, 8(7): 758-762.
- Wen T C, He L Y, Yan S Y, et al. The application of dynamical stratified blocked randomization algorithm in clinical randomized controlled trials [J]. Chinese Journal of Evidence-based Medicine, 2018, 8(7): 758-762.

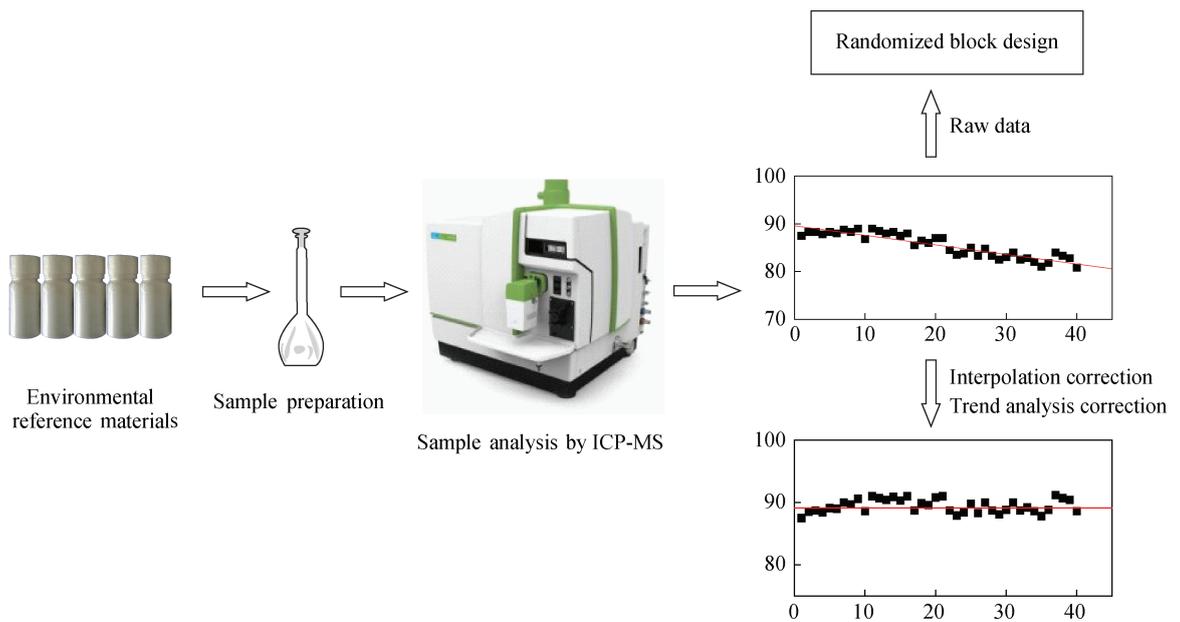
Discussion on the Data Drift Correction Method in Homogeneity Assessment of Environmental Reference Materials

TIAN Kan, HE Yan-tao, ZHANG Qin*, GUO Wei-chen, ZHAO Ya-xian, YUE Ya-ping, YANG Yong

(Institute of Environmental Reference Materials, Ministry of Ecology and Environment; State Environmental Protection Key Laboratory of Pollutant Metrology and Reference Materials, Beijing 100029, China)

HIGHLIGHTS

- (1) t -test method was proposed to judge the significance of data drift.
- (2) The drift correction methods were investigated in detail.
- (3) The advantages and disadvantages of the drift correction methods were compared.



ABSTRACT

BACKGROUND: Assessment of homogeneity of Environmental Reference Material (ERM) is one of the most important steps for the development of an ERM. The data drift has a serious negative effect on the assessment of homogeneity and uncertainty of ERM.

OBJECTIVES: To develop the drift correction methods for homogeneity test of ERM.

METHODS: The drift correction methods were discussed from the aspects of experimental scheme and statistical methods through practical cases. The drift correction methods, such as random analysis, randomized block design, interpolation correction, and trend analysis correction, were introduced in details.

RESULTS: The t -test method was proposed to judge the significance of data drift. For insignificant drift trend, the random analysis method was useful for the evaluation of uncertainty of homogeneity. If the drift trend was significant, better-corrected results were obtained by using interpolation correction and trend analysis correction methods. For example, after data correction by interpolation correction and trend analysis, the relative standard deviation (RSD) of homogeneity data of Ni in soil decreased from 3.0% to 1.1% and 0.84%, respectively. The absolute value of slope of line decreased from 0.2003mg/kg to 0.02870mg/kg and 4.709×10^{-5} mg/kg. The uncertainties of between-bottle homogeneity of Ni, Cu, Co and Tl decreased by 78% compared with the random analysis method.

CONCLUSIONS: Data drift correction methods are not effective for long periods of measurement, therefore the experimental scheme of randomized block design method is recommended for homogeneity study.

KEY WORDS: environmental reference materials; homogeneity assessment; data drift correction; interpolation correction method; trend analysis correction method; randomized block design method