

基于控制图法的饮用水中镉含量测量 不确定度评定

Evaluation of uncertainty in chemical analysis laboratory using control chart

李 静¹ 肖欣欣² 郭先进¹

LI Jing¹ XIAO Xin-xin² GUO Xian-jin¹

(1. 青岛市城阳区产品质量检验中心, 山东 青岛 266109;

2. 青岛市城阳区检验检测中心, 山东 青岛 266109)

(1. Chengyang District Product Quality Inspection Center, Qingdao, Shandong 266109, China;

2. Center for Inspection and Testing Chengyang District, Qingdao, Shandong 266109, China)

摘要:使用 Top-Down 控制图法评定饮用水中镉含量的不确定度。依据 GB/T 5750.6—2006 的检验方法,在偏倚受控及期间精密度测量条件下,采用石墨炉原子吸收光谱法测得饮用水中镉含量的不确定度为 0.30 $\mu\text{g/L}$ ($k=2, P=95\%$)。使用控制图法评定不确定度简单易行且具有统计学的严格性,适合于化学分析实验室推广使用。

关键词:自上而下;控制图法;不确定度;石墨炉原子吸收光谱法;镉

Abstract: According to the test method of GB/T 5750.6—2006, the cadmium content in drinking water was measured by graphite furnace atomic absorption spectroscopy, and the accumulated data was statistically analyzed based on the Top-down control chart method. The extended uncertainty was 0.30 $\mu\text{g/L}$ ($k=2, P=95\%$). Using Top-down control chart method to assess the uncertainty is statistically rigorous, and has a wide range of application prospects.

Keywords: uncertainty; Top-down control chart method; graphite furnace atomic absorption spectrometry; cadmium

测量不确定度的评定是评判检测和校准实验室能力水平的重要指标,化学分析实验室可以通过评估测量不确定度来度量结果的可信度和质量^[1],在出具测量结果时,给出相应的不确定度,一方面便于使用者评定结果的

可靠性,另一方面也增强了测量结果之间的可比性。被各类检测实验室广泛采用的是 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》规定的方法,该法需要研究和收集来自测量过程每个步骤的不确定度影响,需要评估者有丰富的经验。但因其步骤繁琐,容易遗漏不确定度分量或重复计算等原因,在应用于较为复杂的化学测量时仍有一定局限性。随着研究的深入,一种自上而下 (Top-Down) 评定不确定度的方法在欧美实验室得到广泛应用^[2-3],中国也推出相关标准和指南^[4-6]并召开学术会议^[7]对 JJF 1059.1—2012 进行简化延伸的同时对 Top-Down 方法进行推广。近年来,一些环境、医学和化学实验室使用控制图法^[8-10]、精密度法^[11-12]、线性拟合法^[13]和稳健统计迭代法^[14]等 Top-Down 方法进行不确定度的评定。

研究使用 Top-Down 方法中的控制图法对实验室进行内部质量控制^[15]的同时获得一系列质控数据,通过对系统正态性、独立性、分辨率适宜性和系统受控状态进行检验,在确保偏倚和测量过程受控的情况下,将期间精密度标准差作为实验室获得的标准合成不确定度,以期为同行及其他实验室使用 Top-Down 方法进行不确定度评定提供参考和借鉴。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

石墨炉原子吸收光谱仪:PE900Z 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

镉核查样品 (GSB07-1185-2000):环境保护部标准样品研究所;

镉标准溶液 (GSB04-1721-2004):国家有色金属研

作者简介:李静,女,青岛市城阳区产品质量检验中心工程师,硕士。

通信作者:肖欣欣(1986—),女,青岛市城阳区检验检测中心工程师,硕士。E-mail: xiaoxinxin0910@163.com

收稿日期:2020-06-03

究院；

硝酸：优级纯，德国 Merck 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 溶液配制 测定前将镉标准溶液用 1%硝酸逐级稀释至 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 μg/L 的系列标准溶液，水质镉质控样品用 1%硝酸稀释后上机测定，试验用水为 GB/T 6682—2008 规定的一级水。

1.2.2 仪器工作条件 如表 1 所示。

表 1 石墨炉工作程序

Table 1 Working procedure of Graphite furnace

程序	温度/℃	升温时间/s	保持时间/s	氩气流量/(mL·min ⁻¹)
干燥	110	1	50	250
赶酸	130	15	30	250
灰化	650	10	20	250
原子化	1 650	0	5	/
清除	2 450	1	3	250

1.2.3 数据采集 依据 GB/T 5750.6—2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》进行检测。以镉标样 (GSB07-1185-2000) 作为核查样品 [标称值 (8.46 ± 0.70) μg/L]，由笔者所在实验室不同操作人员在不同时间内采用石墨炉原子吸收光谱法对水中镉含量进行随机测量，按测量时间顺序汇集于表 2 中。

1.3 不确定度评定

将同测量系统，由不同操作人员按时间顺序得到的 25 组水中镉质控数据进行正态性和独立性检验、偏倚检验、控制图检验，确保测量系统无系统误差、运行平稳可控后，将计算得出的标准偏差作为标准合成不确定度。

2 结果与讨论

2.1 数据处理及正态性、独立性的检查

采用 A-D 检验法来检验结果是否满足正态性、独立性和分辨力适应性的假设。测量结果 (I_i) 按升序排列后，根据式(1)计算标准化值 (w_i)。

$$w_i = \frac{I_i - \bar{I}}{s_i} \quad (1)$$

式中：

w_i ——标准化值，μg/L；

I_i ——测量结果，μg/L；

\bar{I} —— I_i 的平均值，μg/L；

s_i —— x_i 的标准差。

$$s \text{ 和 } MR \text{ 按贝塞尔公式 } s = \sqrt{\frac{\sum (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \text{ (s 式)}$$

和移动极差公式 (MR 式) 求得，其中： $MR_i =$

$$|I_{i+1} - I_i|, \overline{MR} = 1.128S_R。$$

使用微软 Excel 的函数公式 NORMDIST(x , mean, std Dev, cumulative) 语句求出。A² 值和 A^{2*} 值计算公式如式(2)和式(3)所示，过程数据和处理结果见表 2。

$$A^2 = -\frac{\sum_{i=1}^n (2i-1)[\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]}{n} - n \quad (2)$$

$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2}\right) \quad (3)$$

根据 A^{2*}(s) 和 A^{2*}(MR) 数值判断检测数据是否符合正态性和独立性的假设。如若 A^{2*}(s) 和 A^{2*}(MR) 均小于 1.0，接受数据正态性和独立性假设；如若 A^{2*}(s) 和 A^{2*}(MR) 均大于 1.0，表明测量系统失控；如若 A^{2*}(s) 小于 1.0，A^{2*}(MR) 大于 1.0，表明测量系统呈非独立性。

由表 2 可知，A^{2*}(s) 和 A^{2*}(MR) 均小于 1.0，即满足 95% 置信概率下的正态性、独立性假设^[15]。

2.2 偏倚检验

采用 t 检验法，将分析结果的平均值与标准值比较用来检查分析结果的平均值是否与质控样品标准值存在差异。

由表 2 中数据代入 $t = \frac{\sqrt{n} |\bar{I} - \mu_0|}{s_{I_i}}$ 可得 $t = 0.420 2$ ，查 t 分布分位数表有 $t_{0.975}(24)$ 的临界值为 2.063 9，由于 $t < t_{0.975}(24)$ ，说明实验室原子吸收法测定水中镉的测量系统不存在可识别的偏倚。

2.3 控制图绘制

绘制 I 图叠加指数加权移动 (EWMA) 控制图，叠加后的控制图见图 1，以及移动极差 MR 图，见图 2。叠加在 I 图上的 EWMA 趋势线是每个 EWMA 现结果和前结果的加权平均，可以提高水平较小漂移的检出率，从而提高平均值检测的灵敏性。

制图过程中使用以下公式^[16]：

$$UCL = \bar{I} + 2.66 \overline{MR} \quad (4)$$

$$LCL = \bar{I} - 2.66 \overline{MR} \quad (5)$$

式中：

UCL——均值图上行动限；

LCL——均值图下行动限。

将相邻两个值的差依次绘在图上，连接每个 MR_i 点即为 MR 图，MR 图的上控制限计算为： $UCL_{MR} = 3.27 \overline{MR}$ 。

EWMA_i 叠加值及其控制限的计算公式：

$$EWMA_1 = I_1 \quad (6)$$

$$EWMA_i = (1 - \lambda)EWMA_{i-1} + \lambda I_i \quad (7)$$

$$UCL_\lambda = \bar{I} + 3S_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \quad (8)$$

表 2 镉核查样品测定结果

Table 2 Analysis results of Cadmium check sample

序号	检测数据			标准化值		s 式计算结果		MR 式计算结果		
	$I_i / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	EWMA	$ MR_i $	I_i	$\omega_i(s)$	$\omega_i(MR_i)$	p_i	A_i	p_i	A_i
1	8.47	8.44	/	8.25	-1.677 4	-1.360 4	0.045 2	-6.327 3	0.020 7	-7.944 0
2	8.34	8.40	0.13	8.26	-1.593 5	-1.292 4	0.054 8	-17.241 9	0.027 0	-21.435 0
3	8.45	8.42	0.11	8.29	-1.341 9	-1.088 3	0.066 0	-24.379 5	0.034 7	-29.777 2
4	8.35	8.39	0.10	8.30	-1.258 0	-1.020 3	0.093 4	-29.596 5	0.055 8	-35.541 2
5	8.61	8.48	0.26	8.32	-1.090 3	-0.884 3	0.109 9	-36.585 7	0.069 7	-43.706 1
6	8.25	8.39	0.36	8.34	-0.922 6	-0.748 2	0.171 8	-38.272 3	0.126 9	-44.777 9
7	8.47	8.42	0.22	8.34	-0.922 6	-0.748 2	0.252 2	-36.876 5	0.210 6	-41.891 8
8	8.63	8.50	0.16	8.35	-0.838 7	-0.680 2	0.282 9	-39.040 7	0.244 5	-43.763 8
9	8.52	8.51	0.11	8.36	-0.754 8	-0.612 2	0.384 2	-35.323 3	0.361 3	-38.156 3
10	8.46	8.49	0.06	8.41	-0.335 5	-0.272 1	0.420 2	-35.875 5	0.404 1	-38.100 4
11	8.26	8.40	0.20	8.45	0.000 0	0.000 0	0.456 9	-35.921 9	0.448 2	-37.460 1
12	8.49	8.43	0.23	8.46	0.083 9	0.068 0	0.494 0	-35.527 7	0.492 8	-36.330 0
13	8.41	8.42	0.08	8.47	0.167 7	0.136 0	0.531 2	-34.755 0	0.537 6	-34.799 0
14	8.32	8.38	0.09	8.47	0.167 7	0.136 0	0.568 1	-33.662 9	0.581 9	-32.951 1
15	8.55	8.45	0.23	8.49	0.335 5	0.272 1	0.604 4	-32.307 4	0.625 1	-30.863 9
16	8.60	8.51	0.05	8.52	0.587 1	0.476 1	0.639 8	-30.740 8	0.666 9	-28.609 2
17	8.55	8.53	0.05	8.53	0.671 0	0.544 2	0.674 1	-29.012 0	0.706 7	-26.252 2
18	8.34	8.45	0.21	8.54	0.754 8	0.612 2	0.738 2	-22.264 3	0.778 9	-18.559 5
19	8.58	8.50	0.24	8.55	0.838 7	0.680 2	0.767 6	-20.541 0	0.810 8	-16.512 6
20	8.54	8.52	0.04	8.55	0.838 7	0.680 2	0.820 5	-15.064 9	0.865 5	-10.925 0
21	8.29	8.43	0.25	8.58	1.090 3	0.884 3	0.843 9	-11.733 8	0.888 3	-7.815 7
22	8.58	8.49	0.29	8.58	1.090 3	0.884 3	0.843 9	-11.514 7	0.888 3	-7.563 0
23	8.30	8.41	0.28	8.60	1.258 0	1.020 3	0.884 4	-8.601 1	0.925 4	-5.080 1
24	8.36	8.39	0.06	8.61	1.341 9	1.088 3	0.941 8	-5.468 9	0.970 7	-2.680 2
25	8.53	8.45	0.17	8.63	1.509 6	1.224 4	0.960 5	-4.243 0	0.982 8	-1.871 9

平均值 $\bar{I}=8.45$ $\bar{MR}=0.166$ $A^{2*}(s)=0.572 0$ $A^{2*}(MR)=0.535 6$
 标准差 $S_I=0.119$ $S_R=S_{MR}=0.147$

$$LCL_{\lambda} = \bar{I} - 2S_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} \quad (9)$$

计算过程中, λ 取值 0.4。

由图 1 和图 2 可知,所有点均未超出上下行动限,且未出现:① 连续 3 点中有 2 点落在中心线同一侧的 $2S_{R'}$ 以外;② 连续 5 点落在中心线同一侧的 $S_{R'}$ 以外;③ 连续 9 点或更多点落在中心线同一侧;④ 连续 7 点递增或递减;⑤ EWMA 超出其控制限 5 种情况,表明测量系统运行平稳可控。

2.4 不确定度的计算与分析

通过正态性检验并且在偏倚受控期间精密度测量条件下,方法的精密度即为合成标准不确定度 $S_{R'}$, 因此得

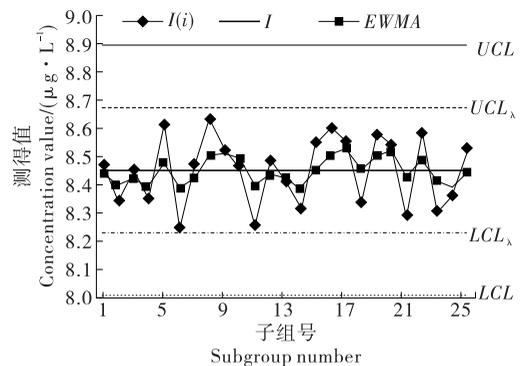


图 1 测量结果均值 I 图与 EWMA 叠加控制图
 Figure 1 Measurement result mean I chart and EWMA superimposed control chart

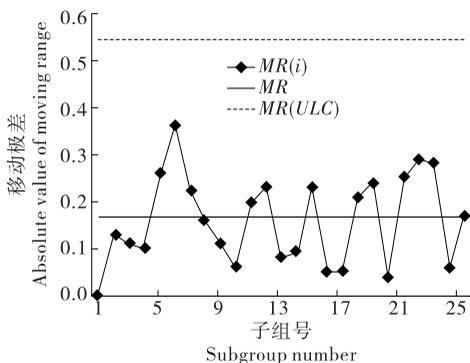


图 2 MR 移动极差控制图

Figure 2 MR mobile range control chart

出实验室采用 GB/T 5750.6—2006 测定饮用水中镉含量的扩展不确定度为： $U = 2S_{R'} = 2 \times 0.147 = 0.30 \mu\text{g/L}$ ($k=2, P=95\%$)。试验使用有证标准物质作为质控样品，所得实验室不确定度 $0.30 \mu\text{g/L}$ 小于质控样品证书给出的不确定度 $0.70 \mu\text{g/L}$ ，且在双侧容允区间，测量不确定度与容差的一半之比小于 $1:3$ ，说明此方法的不确定度结果是合理的，符合简单接受判定规则^[17]。由于控制图需要监控与定期重新评估，所以实验室还需更进一步的积累分析数据，将不确定度评定与实验室内部质量控制紧密结合，以保证测量结果的溯源性。

3 结语

研究使用 Top-Down 技术评定不确定度适合于基层化学分析实验室深入研究应用。Top-Down 技术中的控制图法所用的质控数据通过了正态性和独立性检验，所得结果具有统计学的严格性，相比较于 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》规定的方法而言，具有方法简便、易于操作的优点，并与实验室日常的质控数据紧密相关。但是，需要注意的是 Top-Down 技术中的控制图法需要保证无系统误差存在，对不同设备、人员、时间的期间精密度高，以免计算得出的不确定度比实际值偏低。

参考文献

[1] 中国合格评定国家认可委员会. 测量结果的计量溯源性要求: CNAS-CL01-G002:2018[S]. 北京: 中国计量出版社, 2018: 1-6.

[2] Analytical Methods Committee. Uncertainty of measurement: Implications of its use in analytical science[J]. Analyst, 1995, 120(9): 2 303-2 308.

[3] EURACHEM/CITAC Guidelines. Quantifying uncertainty in analytical measurement (QUAM) [M]. 3rd ed. London: CITAC, 2000: 13-30.

[4] 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. 实验室质量控制 利用统计质量保证和控制图技

术评价分析测量系统的性能: GB/T 27407—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 8-9.

[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. 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示: GB/T 27411—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 1-11.

[6] 中国合格评定国家认可委员会. 基于质控数据环境检测测量不确定度评定指南: CNAS-GL022:2018[S]. 北京: 中国计量出版社, 2018: 21-27.

[7] 环境检测领域首次使用“Top-Down”的不确定度评估方法[J]. 现代测量与实验室管理, 2012, 20(3): 28.

[8] 陈晓静. Top-down 控制图法评定测量不确定度[J]. 上海预防医学, 2014, 26(7): 366-371.

[9] 程刚, 赵峰, 胡炜, 等. Top-down 技术控制图法评定电感耦合等离子体质谱法测定菠菜中铜含量的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4 220-4 224.

[10] 毛慧, 姚军, 吴晶, 等. Top-down 技术控制图法评定 ICP-MS 方法测定水中铜的不确定度[J]. 现代农业科技, 2017, 34(9): 168-176.

[11] 曹蕾, 梁栋, 秦孝敏. 采用精密度法评定总氮测量不确定度[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(8): 1 607-1 610.

[12] 程刚, 赵峰, 徐丽, 等. Top-down 技术精密度法评定饮用水中氯酸钾含量的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(5): 1 607-1 610.

[13] 战坤利, 龙泽华, 肖秀群, 等. 自上而下线性拟合法对测定纺织品中甲醛含量的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2015, 23(6): 21-24.

[14] 狄一安, 孙海容, 孙培琴, 等. 用质控图和稳健统计—迭代法评估环境检测实验室测量不确定度[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 57-66.

[15] 李静, 肖欣欣, 郭先进, 等. 化学分析实验室质量控制图的建立和应用[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(5): 525-527.

[16] 国家质量技术监督局. 常规控制图: GB/T 4091—2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 1-6.

[17] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度在符合性判定中的应用: CNAS-TRL-010:2019[S]. 北京: 中国计量出版社, 2019: 8-10.