

Top-down 技术精密度法评定饮用水中 氯酸钾含量的不确定度

程 刚^{1*}, 赵 峰¹, 徐 丽², 王 仑¹, 王宫璞¹, 万璐璐¹, 朱 琳¹

(1. 青岛海关技术中心, 青岛 266003; 2. 大港海关, 青岛 266003)

摘 要: **目的** 使用 Top-down 技术精密度法评定饮用水中氯酸盐含量的不确定度。**方法** 按照 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》规定的分析方法, 通过对质控样品和能力验证样品的测定, 基于 Top-down 精密度的原理对数据进行检验和分析。**结果** 通过偏移和精密度核查, 在证明分析系统受控的情况下, 计算得到不确定的结果 $U=0.056$ mg/L。**结论** Top-down 技术用于化学分析不确定评估将不确定评估与实验室内部质量控制工作结合, 减少了工作量, 具有广泛的应用前景。

关键词: 氯酸盐; 饮用水; Top-down 技术精密度法; 不确定度

Uncertainty evaluation for determination of potassium chlorate in drinking water by Top-down degree of precision method

CHENG Gang^{1*}, ZHAO Feng¹, XU Li², WANG Lun¹, WANG Gong-Pu¹, WAN Lu-Lu¹, ZHU Lin¹

(1. Technology Center for Qingdao Custom, Qingdao 266003, China; 2. Dagang Custom, Qingdao 266003)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of the determination of chlorate content in drinking water by the Top-down degree of precision method. **Methods** According to GB/T 5750.10-2006 *Standard examination methods for drinking water- Disinfection by-products parameters*, through the determination of control sample and proficiency testing sample. the data was tested and analyzed based on the principle of Top-down degree of precision method. **Results** By checking the bias and the degree of precision, it could be seen that the measurement system were in the state of statistical control. The result of uncertainty was 0.056 mg/L. **Conclusion** Top-down control degree of precision method is used in the uncertainty evaluation of chemical analysis, which combines the uncertainty evaluation with the laboratory internal quality control work, reduces the workload, and has a wide range of application prospects.

KEY WORDS: chlorate content; drinking water; Top-down degree of precision method; uncertainty

1 引 言

目前对分析结果进行不确定度评估和精密度评价已经成为化学分析实验室质量管理的常规手段^[1-5]。大多数化学分析实验室采用测量不确定度表示指南(guide to the

uncertainty in measurement, GUM)法进行不确定度的评估, 这种方法需要评估者具有丰富的经验, 而且评估过程繁琐, 容易遗漏重叠分量, 难以掌握^[1-4]。近几年, 一些化学分析实验室使用 Top-down 技术进行不确定度评定, 这种技术通过实验室的日常质控、能力验证、标准样品等数据, 使

*通讯作者: 程刚, 教授, 高级工程师, 主要研究方向为营养与食品安全分析。E-mail: cccst@126.com

*Corresponding author: CHENG Gang, Professor, Senior Engineer, Technology Center for Qingdao Custom, School of Food Science and Technology, State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Qingdao, 266003, China. E-mail: cccst@126.com

用精密度法、控制图法、线性拟合法和经验模型法进行不确定度评定,将化学分析实验室日常的质量控制工作有机的结合起来,减少了工作量,具有较强的可操作性^[6-14]。

本研究采用 Top-down 技术精密度法,使用 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》^[15]规定的离子色谱分析方法,测定饮用水中氯酸钾的含量,将日常质控和能力验证的数据进行检验和分析,核查实验室的偏移和精密度,在确认实验室方法控制有效后,建立经验模型,计算得到不确定度。以期降低工作量,更加客观地反映实验室的检测能力,满足各方对实验室结果的评价需求。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

2100 离子色谱仪(美国赛默飞科技公司)(配 DIONEX AS19 4×250 mm 及预柱,电导检测器,梯度泵)。

SB 05-223-2008 水中氯酸盐溶液标准样品[标称值:(1001±7) μg/mL,农业部环境保护科研研究所];氯酸钠(优级纯,阿法爱莎公司)。

2.2 实验方法

实验方法参照 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》规定的方法。离子色谱条件:色谱柱: DIONEX AS19 4 mm×250 mm 及预柱;检测器:电导检测器;抑制器:电化学阴离子抑制器,抑制电流 50 mA;检测室温度: 35 °C;进样量: 25 μL;流动相: 梯度淋洗条件见表 1。

表 2 能力验证数据及评价结果

Table 2 The date and result of proficiency testing

样品编号	检测结果	指定值	能力评定标准差	z 值
氯酸盐 B560325	6.91 mg/L	7.15 mg/L	0.1961	-1.22

表 3 氯酸盐质控样品期间精密度数据汇总(mg/L)

Table 3 the date of period degree of precision for Potassium chlorate control sample (mg/L)

时序	X ₁	X ₂	X ₃	平均值	标准偏差 s _n
1	0.691	0.692	0.674	0.686	0.010
2	0.707	0.701	0.703	0.704	0.003
3	0.696	0.700	0.692	0.696	0.004
4	0.696	0.700	0.705	0.700	0.005
5	0.694	0.696	0.691	0.694	0.003
6	0.683	0.688	0.682	0.684	0.003
7	0.703	0.704	0.700	0.702	0.002
8	0.681	0.682	0.684	0.682	0.002
9	0.702	0.707	0.709	0.706	0.004
10	0.690	0.691	0.693	0.691	0.002

表 1 淋洗条件

Table 1 Working parameters of elution

时间/min	水/%	100 mmol/L KOH/%
起始	80	20
0.0	80	20
15.0	80	20

3 结果与分析

3.1 室间精密度数据

参加国家认证认可监督管理委员会组织的 A 类能力验证计划(CNCA-17-AO5)的数据及能力评价结果,见表 2。

实验室室间精密度标准偏差按照公式(1)计算:

$$S_{j,rel} = \frac{S_j}{ARV} \quad (1)$$

式中: S_{j,rel} 是室间精密度相对标准偏差; S_j 是能力验证评定标准差; ARV 是能力验证中位值或指定值。

根据公式(1)和表 2 中的数据,求得 S_{j,rel}=0.027。

3.2 室内期间精密度数据

根据 GB 5749《生活饮用水卫生标准》的规定,生活饮用水中氯酸盐的限值是 0.7 mg/L。用氯酸钠试剂配制氯酸盐含量相当于 0.7 mg/L 的质控样品,参照 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》规定的方法,对氯酸盐质控样品质控样品进行多次重复检测,共 20 组数据(见表 3)。

续表 3

时序	X ₁	X ₂	X ₃	平均值	标准偏差 s _n
11	0.702	0.701	0.700	0.701	0.001
12	0.698	0.694	0.695	0.696	0.002
13	0.684	0.681	0.689	0.685	0.004
14	0.705	0.703	0.701	0.703	0.002
15	0.702	0.702	0.704	0.703	0.001
16	0.680	0.682	0.685	0.682	0.003
17	0.703	0.707	0.705	0.705	0.002
18	0.694	0.697	0.699	0.697	0.003
19	0.684	0.689	0.691	0.688	0.004
20	0.687	0.685	0.691	0.688	0.003
总平均值				0.695	

室内期间精密度相对标准偏差按照以下公式(2)(3)计算:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (n-1)s_n^2}{\sum_{i=1}^k (n-1)}} \quad (2)$$

$$s_{p,rel} = \frac{s_p}{\bar{x}_s} \quad (3)$$

式中: s_p 是室内期间精密度标准偏差; s_n 是单组测量的标准偏差; n 为单组平行测量的次数, $n=3$; $s_{p,rel}$ 是室内期间精密度相对标准偏差; \bar{x}_s 是总平均值。

根据公式(2)(3)和表 3 中的数据求得 $s_p=0.0036$; $S_{p,rel}=0.0051$

3.3 室内重复性精密度数据

对能力验证(CNCA-17-AO5)剩余样品进行 6 次平行测定结果(见表 4)。

室内重复性精密度相对标准偏差按照公式(4)计算:

$$S_{i,rel} = \frac{s_i}{\bar{x}_i} \quad (4)$$

式中: $S_{i,rel}$ 是室内精密度相对标准偏差; s_i 是室内精密度标准偏差; \bar{x}_i 是平均值。

由公式(4)和表 4 数据, 求得 $S_{i,rel}=0.0065$ 。

表 4 室内重复性精密度结果
Table 4 The result of indoor repeatability precision

测定次数	1	2	3	4	5	6	平均值 \bar{x}_i	标准偏差 s_i
数值	6.93	6.94	6.96	6.91	6.95	7.04	6.96	0.045

3.4 室内精密度相对标准偏差数据

室内精密度相对标准偏差按照公式(5)计算:

$$S_{bias,rel} = \sqrt{S_{j,rel}^2 + \frac{s_{p,rel}^2}{n}} \quad (5)$$

式中: $S_{bias,rel}$ 是室内精密度相对标准偏差。

由公式(5)求得 $S_{bias,rel}=0.027$ 。

3.5 偏倚受控评价

偏倚估计值的按照公式(6)计算:

$$|\Delta| = |\bar{x}_i - ARV| \quad (6)$$

式中: $|\Delta|$ 是偏倚估计值。求得 $|\Delta|=0.19$ mg/L

重复测量标准偏差 s_D 按照公式(7)计算: S

$$S_D = S_{bias,rel} \bar{x}_i \quad (7)$$

式中: S_D 是重复测量标准偏差。求得 $S_D=0.18$ mg/L。

因为 $|\Delta| < 2S_D$, 所以偏倚受控, 可以判断整个测量过程偏倚受控。

3.6 精密度受控评价

依据 F 检验的要求, $S_{p,rel}=0.0051$ 自由度 $(n-1)=59$; $S_{r,rel}=0.0065$ 自由度 $(n-1)=5$ 。求得: $F = S_{p,rel}^2 / S_{r,rel}^2 = 0.61$ 。查 F 检验临界值表 $F_{(0.05,5,59)}=2.37$ 。因为 $F < F_{(0.05,5,59)}$, 所以实验室精密度受控。

3.7 不确定度评估

根据相关标准和相关文献,在确认偏倚和精密度受控的情况下, 本实验室使用 GB/T 5750.10-2006《生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标》规定的离子色谱分析方法, 测定饮用水中氯酸盐含量的扩展不确定度是

$$U = 2 \sqrt{S_{p,rel}^2 + S_{bias,rel}^2 + S_{i,rel}^2} = 0.056 \text{ mg/L}。$$

4 结 论

通过上述室内精密度和室内精密度的计算、分析和检

验, 得到的不确定度 $U=0.056$ mg/L。客观地反映了室内精密度的分量是不确定的主要影响因素, 帮助实验室找到了改进精密度水平的方向。同时, 在本实验室日常分析其他饮用水样品的氯酸钾含量时, 得到的结果在方法的线性范围以内, 可采用本研究得到的不确定度来表征结果的不确定度。

使用 Top-down 技术精密度法评定饮用水中氯酸盐含量的不确定度, 利用实验室日常质控的数据, 充分考虑了室内精密度、室内精密度和方法偏倚等分量对不确定度的影响, 客观地反映实验室精密度的水平, 对指导和提升实验室分析水平具有指导意义。同时, 减少了实验室不确定度评估的工作量, 具有快速、简便、可操作性强的特点, 易于在化学分析实验室推广使用。

参考文献

- [1] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [2] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评估[S]. JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- [3] CNAS-CL10 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用[S]. CNAS-CL10 Guidance on the application of testing and calibration laboratories competence accreditation criteria in the field of chemical testing [S].
- [4] CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL06 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [5] CNAS-GL 27:2018 化学分析实验室内部质量控制指南-控制图的应用[S]. CNAS-GL 27:2018 Guidance on internal quality control in chemical analysis laboratory-The application of control chart [S].
- [6] GB/T 27411-2012 检测实验室常用不确定度评定方法与表示[S].

- GB/T 27411-2012 Routine methods for evaluation and expression of measurement uncertainty in testing laboratory [S].
- [7] CNAS-GL 22:2018 基于质控数据环境检测测量不确定度评定指南[S]. CNAS-GL 22:2018 Guidance for measurement uncertainty evaluation based on quality control data in environmental testing [S].
- [8] GB/Z 22533-2010 利用重复性、再现性和正确性的估计值评估测量不确定度的指南[S].
GB/Z 22533-2010 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation [S].
- [9] 孙海容, 杨元华, 曹实, 等. 采用统计控制图法评定检测结果测量不确定度[J]. 现代测量与实验室管理, 2012, 20(3): 14-16, 60.
Sun HR, Yang YH, Cao S, *et al.* Evaluate the uncertainty of the testing result using control charting method [J]. *Adv Meas Lab Manag*, 2012, 20(3): 14-16, 60.
- [10] 王小倩, 王高升. 用Top-down精密法评定水中氟化物的不确定度[J]. 浙江化工, 2016, 47(6): 51-54.
Wang XQ, Wang GS. Uncertainty evaluation for determination of fluoride in water based on Top-down degree of precision method [J]. *Zhejiang Chem Eng*, 2016, 47(6): 51-54.
- [11] 晏欣, 李秀珍, 冉照宽, 等. 基于Top-down精密法评定水质钒测定的不确定度[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(3): 32-34.
Yan X, Li XZ, Ran ZK, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of vanadium in water based on Top-down degree of precision method [J]. *Oil Gas Field Environ Prot*, 2018, 28(3): 32-34.
- [12] National Association of Testing Authorities, Australia (NATA). Guidelines for estimating and reporting measurement uncertainty of chemical test results [R].
- [13] Eurachem Workshop. Recent developments in measurement uncertainty [R].
- [14] The New Draft Eurachem/CITAC Guide: A Summary of structure and changes: Quantifying uncertainty in analytical measurement [R].
- [15] GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标[S].
GB /T 5750.10-2006 standard examination method for drinking water-Metal parameters [S].

(责任编辑: 王欣)

作者简介



程刚, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: cccist@126.com