

Top-down 线性拟合法评定电感耦合等离子体 质谱法测定饮用水中砷含量的不确定度

程 刚^{1*}, 赵 峰¹, 廉芸芸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. 海检检测公司, 青岛 266200)

摘 要: **目的** 使用 Top-down 技术线性拟合法评定电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中砷含量的不确定度。**方法** 按照 GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》规定的分析方法, 在期间精密度条件下, 对不同浓度水平的砷含量进行测定, 基于 Top-down 线性拟合法的原理对积累的数据进行检验和分析。**结果** 在证明建立的经验模型正确后, 计算得到不确定的结果 $U=0.28 \mu\text{g/L}$ 。**结论** Top-down 技术用于化学分析不确定度评估将不确定度评估与实验室内部质量控制工作有机地结合起来, 减少了工作量, 具有广泛的应用前景。

关键词: 砷含量; 饮用水; Top-down 技术性拟合法; 不确定度

Uncertainty evaluation for determination of arsenic in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry based on Top-down linear fitting method

CHENG Gang^{1*}, ZHAO Feng¹, LIAN Yun-Yun², WANG Lun¹, WANG Gong-Pu¹, WAN Lu-Lu¹, ZHU Lin¹

(1. Technology Center for Qingdao Custom, Qingdao 266003, China;
2. Marine Equipment Inspection & Testing Co., LTD., Qingdao 266003, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty for the determination of arsenic content in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) based on the Top-down linear fitting method. **Methods** According to GB/T 5750.6-2006 *Standard examination method for drinking water-Metal parameters*, the different content of arsenic was determined under the condition of precision during the period. Based on the principle of Top-down linear fitting method, the accumulated data was tested and analyzed. **Results** After confirming the established empirical model was correct, the result of uncertainty was $U=0.28 \mu\text{g/L}$. **Conclusion** Top-down linear fitting 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: arsenic content; drinking water; Top-down linear fitting method; uncertainty

1 引 言

目前对分析结果进行不确定度评估和线性关系评价

已经成为化学分析实验室质量管理的常规手段^[1-5]。化学分析实验室常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,

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

*Corresponding author: CHENG Gang, Senior Engineer, Technology Center for Qingdao Custom, Qingdao, 266003, China. E-mail: cccst@126.com

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估,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两项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]。但使用 Top-down 技术线性拟合法评定电感耦合等离子体质谱法测定生活饮用水中砷含量的不确定度的研究相对较少。

本研究采用 Top-down 技术线性拟合法,采用 GB /T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》^[15]中 1.5 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS),在期间精密度条件下,通过对不同浓度水平的砷标准溶液进行测定,通过常规模型的建立、分析和检验,在确认建立的经验模型正确后,通过后续质控数据的计算,得到不确定度。本研究充分利用日常分析中工作曲线的数据,通过经验模型的建立,期间精密度的计算,得到不确定度,将日常质控工作有机结合起来,更加客观地反映了实验室的检测能力,满足了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

7700 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司)。

砷标准溶液(1000 mg/L, 中国计量科学研究院);硝酸(优级纯, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

2.2 实验方法

用 1%硝酸将 1000 mg/L 的砷标准溶液逐级配制成 5.00、10.00、20.00、40.00 $\mu\text{g/L}$ 等 4 个浓度水平的砷标准溶液,按照 GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法 金属指标》^[15]中 1.5 电感耦合等离子体质谱法,由熟悉该分析系统的技术人员在不同时间内,在期间精密度条件下,对 4 个浓度水平的砷标准溶液进行随机定量分析,电感耦合等离子体质谱法测试条件见表 1。

3 结果与分析

3.1 实验结果

通过对 4 个不同浓度水平的标准溶液进行测定,每个浓度测定 5 次,时间间隔至少为 2 周,以保证测量的独立性。测量数据见表 2。

表 1 ICP-MS 测试条件
Table 1 Working parameters of ICP-MS

仪器参数	数值	仪器参数	数值
射频功率	1550 W	雾化器/雾化室	高盐雾化器/同心雾化器
等离子体气流量	15.00 L/min	采样锥/截取锥	镍锥
载气流量	1.18 L/min	采样深度	7 mm
辅助气流量	0.10 L/min	采集模式	跳峰(Spectrum)
氦气流量	4.0 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2 $^{\circ}\text{C}$	每峰测定点数	3
样品提升速率	0.3 r/s	重复次数	3

表 2 工作曲线的数据拟合($\mu\text{g/L}$)
Table 2 Data fitting of work curve($\mu\text{g/L}$)

参考量值	Y_{n1}	Y_{n2}	Y_{n3}	Y_{n4}	Y_{n5}	$Y_{\text{均值}}$
5.00	4.953	4.188	5.327	5.007	5.071	4.9092
10.00	9.866	9.091	10.617	10.377	10.071	10.0044
20.00	21.167	20.368	19.956	20.009	20.355	20.3710
40.00	39.456	40.145	39.627	39.900	39.796	39.7848

3.2 常规模型的拟合分析

根据公式(1)得到拟合的工作曲线

$$Y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 RQV_n \quad (1)$$

式中: Y_{nk} 为第 n 个水平的第 k 次测量值, $\mu\text{g/L}$; β_0 为截距的估计值; β_1 为斜率的估计值; RQV_n 为第 n 个水平的参考量值, $\mu\text{g/L}$ 。

基于表 2 的拟合数据及公式(1)得到拟合的工作曲线

$$Y_n = 0.996X_n + 0.093$$

3.3 常规模型的残差分析

根据公式(2)得到常规模型的残差值, 具体数据见表 3。

$$e_{nk} = Y_{nk} - Y_n \quad (2)$$

式中: e_{nk} 为残差值, $\mu\text{g/L}$, Y_n 为 Y_{nk} 的估计值, $\mu\text{g/L}$ 。

通过绘制残差随机分布图, 可以看到残差值以零点为中心随机分布, 证明没有偏离线性假定, 所以有理由接受常规模型拟合的假定成立。残差随机分布图见图 1。

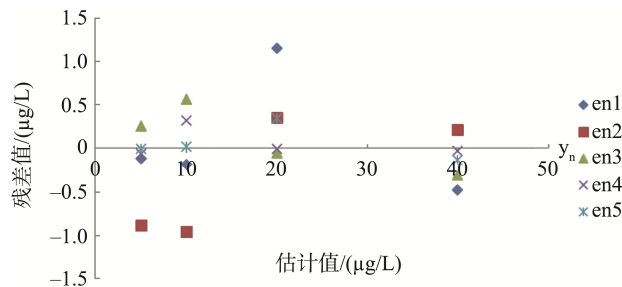


图 1 残差随机分布图

Fig.1 Residual random distribution

表 3 常规模型的残差分析数据($\mu\text{g/L}$)

Table 3 Residual analysis data of conventional models($\mu\text{g/L}$)

参考量值	Y_n	e_{n1}	e_{n2}	e_{n3}	e_{n4}	e_{n5}
5.00	5.073	-0.120	-0.885	0.254	-0.066	-0.002
10.00	10.053	-0.187	-0.962	0.564	0.324	0.018
20.00	20.013	1.154	0.355	-0.057	-0.004	0.342
40.00	39.933	-0.477	0.212	-0.306	-0.033	-0.137

表 4 偏移受控分析数据

Table 4 Offset controlled analysis data

$N-2$	$NK-N$	SSE	SSP	σ_1^2	σ_p^2	F 值
2	16	4.21	3.32	0.445	0.208	2.14

注: 表 4 中 F 值 = $\frac{\sigma_1^2}{\sigma_p^2} = 2.14 < F_{0.05}(2,16) = 3.63^{[7]}$ 。

3.4 常规模型的偏移受控分析

根据公式(3)得到失拟误差均方

$$\sigma_1^2 = \frac{SSE - SSP}{N - 2} \quad (3)$$

式中: σ_1^2 为失拟误差均方; SSE 为 $\sum_{N=1}^N \sum_{K=1}^K (e_{nk})^2$; SSP 为 $\sum_{N=1}^N \sum_{K=1}^K (y_{nk} - y_{\text{均值}})^2$; $N-2$ 为自由度。

根据公式(4)得到实验误差均方

$$\sigma_p^2 = \frac{SSP}{NK - N} \quad (4)$$

式中: σ_p^2 为实验误差均方; $NK-N$ 为自由度。

偏移受控分析数据见表 4。

证明在包含概率 95% 下, $Y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 RQV_n = 0.093 + 0.996X_n$ 模型拟合正确。

3.5 控制限的确定

根据公式(5)(6)分别计算控制上限(upper control limit, UCL)和控制下限(lower control limit, LCL)。

$$UCL = 3 = \frac{\sigma_1}{\beta_1} \approx 2.01 \mu\text{g/L} \quad (5)$$

$$LCL = -3 = \frac{\sigma_1}{\beta_1} \approx -2.01 \mu\text{g/L} \quad (6)$$

3.6 后续测量的转换

选择 2 个 RQV 浓度分别为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 和 40.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液来覆盖测量的范围区间, 在期间精密度条件下每天进行重复的双试验, 表 5 列出了一周的测量数据, 并根据公式(7)和公式(8)分别得到变换值 x_i 和监控值 d_i 。

$$x_i = \frac{y_i - \beta_0}{\beta_1} \quad (7)$$

式中: x_i 为变换值, $\mu\text{g/L}$; y_i 为测量值, $\mu\text{g/L}$ 。

$$d_i = x_i - RQV \quad (8)$$

式中: d_i 为监控值, $\mu\text{g/L}$ 。

表 5 一周的测量数据($\mu\text{g/L}$)
Table 5 Measurement data for one week($\mu\text{g/L}$)

天数	RQV	测量值 Y_i	变换值 X_i	监控值 d_i
1	5.00	5.156	5.083	0.083
	40.00	39.742	39.808	-0.192
2	5.00	5.182	5.109	0.109
	40.00	39.702	39.768	-0.232
3	5.00	4.959	4.886	-0.114
	40.00	39.744	39.810	-0.190
4	5.00	4.913	4.839	-0.161
	40.00	40.115	40.183	0.183
5	5.00	5.050	4.977	-0.023
	40.00	40.168	40.236	0.236
6	5.00	5.078	5.005	0.005
	40.00	40.122	40.190	0.190
7	5.00	5.138	5.065	0.065
	40.00	40.037	40.104	0.104

将监控值 d_i 按照时间顺序建立相应的控制图, 见图 2。监控值全部落在控制线内, 证明 $Y_{nk} = \beta_0 + \beta_1 RQV_n = 0.093 + 0.996X_n$ 处于统计受控状态。

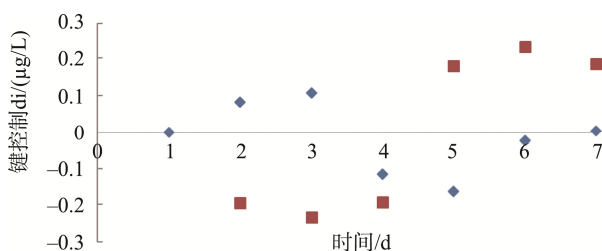


图 2 监控值 d_i 的控制图

Fig.2 Control diagram for monitoring values (d_i)

3.7 不确定度的评定

根据公式(9)(10)分别求得期间精密度标准偏差 $S_{R'}$ 和不确定度 U 。

$$S_{R'} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^J (d_{ij}^2 + d_{mj}^2)}{2J}} \quad (9)$$

$$U = 2S_{R'} \quad (10)$$

式中: d_{ij} 和 d_{mj} 分别为最低和最高标准溶液的监控值; J 为

测量次数。求得 $S_{R'} = 0.14 \mu\text{g/L}$, 则在 95% 的包含概率下, $U = 0.28 \mu\text{g/L}$ 。

4 结论

本研究通过对日常检测工作中的工作曲线的数据拟合, 建立常规经验模型, 通过对常规经验模型的拟合分析、残差分析、偏移受控分析, 建立控制图对后续质控数据进行监控, 通过期间精密度标准偏差 $S_{R'}$ 的计算, 得到不确定度 $U = 0.28 \mu\text{g/L}$ 。将实验室日常质控工作有机结合起来, 减少了实验室不确定度评估的工作量。同时, 在期间精密度条件下, 本实验室日常分析饮用水样品的砷含量时, 得到的结果在工作曲线的线性范围以内, 可采用本研究得到的不确定度来表征结果的不确定度。因此, 使用 Top-down 线性拟合法进行不确定评估具有快速、简便、可操作性强的特点, 满足了各方对实验室数据评价的需求, 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-CL 10 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-CL 10 Guidance on the application of testing and calibration laboratories competence accreditation criteria in the field of chemical testing [S].
- [4] CNAS-GL 06 化学分析中不确定度的评估指南[S]. CNAS-GL 06 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 Measure Lab Manag, 2012,

- 20(3): 14–16, 60.
- [10] 周瑞, 狄一安, 于跃, 等. 用质控图法和稳健统计法评估热裂解-原子吸收光谱法测量固体样品汞含量的不确定度[J]. 中国无机化学分析, 2015, 5(2): 1–8.
Zhou R, Di Y, Yu Y, *et al.* Evaluation of measurement uncertainty of mercury in solid samples by pyrolysis atomic absorption spectrophotometry using quality control charting and robust statistics [J]. Chin J Inorganic Anal Chem, 2015, 5(2): 1–8.
- [11] 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, 2004, 33(1): 57–66.
Di YA, Sun HR, Sun PQ, *et al.* Evaluation of measurement uncertainty in an environmental test laboratory by quality assurance, control charting and robust statistics [J]. Rock Mineral Anal, 2004, 33(1): 57–66.
- [12] National Association of Testing Authorities, Australia (NATA). Guidelines for estimating and reporting measurement uncertainty of chemical test results [S].
- [13] Eurachem workshop. Recent developments in measurement uncertainty [S].
- [14] The new draft eurachem/CITAC guide: A summary of structure and changes: Quantifying uncertainty in analytical measurement [S].
- [15] GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S].
GB/T 5750.6-2006 Standard examination method for drinking water-Metal parameters [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



程 刚, 高级工程师, 主要研究方向
食品安全分析。
E-mail: ccicst@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部

“食品安全风险评估与风险监测”专题征稿函

食品安全风险评估与风险监测对保障人体健康有着重要的意义, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 近期刊特别策划了“食品安全风险评估与风险监测”专题, 专题将围绕**(1)危害识别、(2)危害特征描述、(3)暴露评估、(4)风险特征描述、(5)区域性风险监测、(6)风险管理**等方面。或您认为本领域有意义的问题综述及研究论文均可, 专题计划在**2020年6-7月**出版。

我们去年也组织过此专题, 于6月见刊, **专题共收录文章65篇, 独立出版整本期刊**, 是本期刊以学科为分类的最大专题, 影响较为深远。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在**2020年04月30日**前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**食品安全风险评估与风险监测**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: **食品安全风险评估与风险监测**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: **食品安全风险评估与风险监测**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部