

Top-down 技术控制图法评估电感耦合等离子体质谱法测定大米中镉含量的不确定度

咎川南, 杨方方*, 刘常凯, 覃菲菲

(广西-东盟食品检验检测中心, 南宁 530021)

摘要: **目的** 采用 Top-down 技术控制图法评估电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定大米中镉含量的不确定度。**方法** 按照 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》规定的分析方法, 测定大米质控样中镉(Cd)的含量, 采用 Top-down 技术原理对半年所得 30 组数据进行分析和评估。**结果** 通过测量系统的性能检验可得出正态性的检验(A_s^{2*})和独立性检验(A_{MR}^{2*})均 < 1 , 表明 99% 概率下测量系统正态独立, 计算得到的扩展不确定度结果为 $U=0.52 \mu\text{g/kg}$ 。**结论** Top-down 技术可用于食品检验中对食用农产品检测结果不确定度的评估, 该技术在建立数学模型上更简单, 对测量不确定度结果的评价更灵活、方便。

关键词: Top-down 技术; 电感耦合等离子体质谱法; 大米; 镉含量; 不确定度

Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry using top-down control chart

ZAN Chuang-Nan, YANG Fang-Fang*, LIU Chang-Kai, QIN Fei-Fei

(Guangxi-ASEAN Food Inspection and Testing Center, Nanning 530021, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of cadmium content in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using top-down technique control chart method. **Methods** According to the analysis method specified in GB 5009.268—2016 *National food safety standard-Determination of multi elements in food*, the cadmium (CD) content in quality control samples of rice was determined. The 30 groups of data obtained in half a year were analyzed and evaluated by Top-down technology principle. **Results** The results of the performance test of the measurement system could be obtained that the test of normality (A_s^{2*}) and independence test (A_{MR}^{2*}) were less than 1, which showed that the normal state of the measurement system was independent under 99% probability. The result of the expanded uncertainty was $U=0.52 \mu\text{g/kg}$. **Conclusion** Top-down technology can be used to evaluate the uncertainty of the detection results of edible agricultural products in food inspection. The technology is simpler in establishing mathematical model and more flexible and convenient for the evaluation of the uncertainty results.

KEY WORDS: Top-down technology; inductively coupled plasma mass spectrometry; rice; cadmium content; uncertainty

基金项目: 广西壮族自治区市场监督管理局科技计划项目(GXSJKJ2021-2)

Fund: Supported by Science and Technology Program of Market Supervision Administration of Guangxi Zhuang Autonomous Region (GXSJKJ2021-2)

*通信作者: 杨方方, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全与评价。E-mail: 1025236244@qq.com

*Corresponding author: YANG Fang-Fang, Master, Engineer, Guangxi-ASEAN Food Inspection and Testing Center, Nanning 530021, China. E-mail: 1025236244@qq.com

0 引 言

目前大多数检验机构的实验室内部质量控制所用常规手段是评估测量的不确定度, 测量不确定度是表征赋予被测量值分散性的参数。现有不确定度评定的文献较多^[1-6], 而传统的 Bottom-up 技术法测量不确定度具有一定局限性^[1-2], 此法仅包含已知的误差源, 会有不确定度评定被低估的风险, 这种自下而上的方法是尽可能找出不确定度的所有组分, 计算每一组分的标准不确定度再合成, 步骤繁琐, 容易造成不确定度分量的遗漏或重复计算, 而且某些不确定度分量难以准确量化^[7], 虽然文献中对分析程序中的单一步骤(称量、溶液移取等)、标准溶液浓度的计算、校准曲线拟合不确定度的评估等都给予了一般的原则规定和指导^[8], 但应用于较复杂的化学测量时, 传统的 Bottom-up 技术法仍不适用。近几年新兴的 Top-down 技术规避了这种局限性, Horwitz 提出的 Top-down 技术是一种自上而下的评定方法, 全面使用方法确认、实验室内质控、实验室间协作定值、能力验证等数据计算, 注重从整体上、通过一个期间段的、反映样品检测全过程精密度的数据来评定测量的不确定度^[9], 该方法能够反映实验室长期的质量控制情况, 并且评估了实验室内各因素以及方法倚偏对测量不确定度的综合影响^[10], 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^[11]、控制图法、线性拟合法和经验模型法进行不确定度评定^[12-16], 不仅涵盖了测量总体, 而且有助于结果的解释和处理, 操作性强。Top-down 技术所采用的检测数据最大限度涵盖日常检测中的主要变异源, 通过 AD 统计检验原假设, 检测数据正态独立性来判定检测系统受控程度, 规避了 Bottom-up 技术由于变量间存在的协方差而导致交互效应无法估计、影响分量查找的不确定性和非正统繁琐的数学运算等问题, 在评估化学检测结果的测量不确定度时, Top-down 的方法比 Bottom-up 方法更为实用^[17]。

近年来, 电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma massspectrometry, ICP-MS)被广泛地应用于环境样品和食品样品中重金属的检测中^[18-19], 但目前各类监督抽检大米中镉的测定方法仍沿用 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》中的原子吸收光谱法作为仲裁法, 而大米中其他元素的测定如砷、铅、汞、铬等元素的新版监督抽检标准已开始采用 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中的电感耦合等离子体质谱法, GB 5009.15 的标准也即将和其他 5009 系列标准一样进行更新并加入 ICP-MS 检测方法, 而目前关于 Top-down 技术评估 ICP-MS 法测定大米中镉的文献较少, 为此, 本研究采用 Top-down 技术, 通过 ICP-MS 检测大米中镉含量, 并以同一大米质控样多次测定的数据计算出镉的不确定度, 以为食品检测和环境监测等行业提供参考借鉴。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

ICAP QC 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞公司); MARS Xpress 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

T07298QC 大米质控样品 [(75.1±33.0) μg/kg, 英国 Fapas 机构]; 镉标准溶液(1000 mg/L, 中国计量科学研究院); 硝酸(优级纯, 上海默克股份有限公司)。

1.2 实验方法

实验方法按照 GB 5009.268—2016 中第一法 ICP-MS 规定的方法, 在期间精密度条件下, 对 T07298QC 大米质控样品进行定量分析, ICP-MS 测试条件见表 1。

表 1 KED 模式下 ICP-MS 的主要工作参数
Table 1 Main working parameters of ICP-MS under KED mode

仪器参数	设定值
射频功率/W	1550
冷却气流量/(L/min)	14
辅助气流量/(L/min)	0.8
雾化气流量/(L/min)	0.98
碰撞气流量/(L/min)	3.063
采样锥/截取锥	1.1/0.5 mm 镍锥
蠕动泵转速/(r/min)	40
采样深度/mm	5
矩管水平位置/mm	-0.99
矩管垂直位置/mm	-1.09
扫描模式	跳峰扫描
采样点	3
重复次数/次	20
提取透镜 1/V	0
提取透镜 2/V	-118

2 结果与分析

2.1 镉质控样的 AD(正态性、独立性)检验

检测数据应该最大限度涵盖日常检测中的主要变异源, 通过 AD 统计, 检验原假设、检测数据正态独立及检测系统受控, 本次实验将实验室采集到的质控数据按照 GB/T 4883—2008《数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理》中 8.3 狄克逊检验法剔除离群值得到 30 组质控样测定结果并将非离群值 x_i 进行升序处理, 计算标准偏差 s_i 和标准变量 w_i 、移动极差 MR_i 以及期间精密度标准差

$S_{R'}$, 具体计算公式如下:

$$w_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_i} \tag{1}$$

$$MR_i = |x_{i=1} - x_i| \tag{2}$$

$$\overline{MR} = 1.128 S_{R'} \tag{3}$$

式中: $\bar{x}$ 为 x_i 的算术平均值, $\mu\text{g/kg}$; s_i 为 x_i 的标准偏差, $\mu\text{g/kg}$, 用贝塞尔公式计算和移动极差公式(moving range, MR)式求得 $MR_i = |x_{i=1} - x_i|$, 在 Excel 软件中利用 NORMDIST(x , mean, standard_dev, cumulative)函数将 w_i 值换算成正态概率 p_i 值。将升序处理后的 x_i 结果值采用公式(4)和(5)进行计算统计量 A^2 和 A^{2*} , 具体公式如下:

$$A^2 = - \frac{\sum_i^n (2i-1) [\ln(p_i) + \ln(1-p_{n+1-i})]}{n} - n \tag{4}$$

$$A^{2*} = A \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right) \tag{5}$$

式中, A 为正态统计量, A^{2*} 为 A^2 的修正值, n 为测定结果次数($n=30$), 当以 $s_i=\overline{MR}$ 代入式(1)计算 w_i , 经换算 p_i , 进而计算得到的 A^2 和 A^{2*} 分别以 A_s^2 和 A_s^{2*} 表示; 当以 $s_i=S_{R'}$ 代入式(1)计算 w_i 进而最终计算得到的 A^2 和 A^{2*} 分别以 A_{MR}^2 和 A_{MR}^{2*} 表示, 以 x_i 、 p_i 、 w_i 的结果得到表 2 中数据, A_s^2 和 A_{MR}^{2*} 值均 < 1.0 , 说明本次测量所得数据结果的正态性及独立性假设是成立的, 在此基础上可建立相应的控制图。由表 2 数据计算可知 $A_s^2=0.1934$, $A_s^{2*}=0.1987$, $\bar{x} = 82.22$ 。由表 3 数据计算可知 $\overline{MR} = 15.036$, $S_{R'} = 13.329$, $A_{MR}^2 = 0.2117$, $A_{MR}^{2*} = 0.2175$, $\bar{x} = 82.22$ 。

表 2 A_s^2 和 A_s^{2*} 统计计算结果
Table 2 A_s^2 and A_s^{2*} statistical calculation results

i	结果 $x_i/(\mu\text{g/kg})$	x_i 升序/ $(\mu\text{g/kg})$	w_i	p_i	p_{n+1-i}	$2i-1$	$\ln(p_i)$	$\ln(1-p_{n+1-i})$	A
1	91.95	55.3	-1.9575	0.0251	0.9801	1	-3.6830	-0.020096	-3.70314
2	81.52	55.6	-1.9357	0.0265	0.9150	3	-3.6323	-0.088785	-11.16329
3	86.70	61.4	-1.5140	0.0650	0.9092	5	-2.7331	-0.095141	-14.14116
4	90.31	62.5	-1.4340	0.0758	0.8981	7	-2.5798	-0.107497	-18.81113
5	83.50	65.1	-1.2449	0.1066	0.8509	9	-2.2389	-0.161487	-21.60348
6	96.53	72.4	-0.7142	0.2376	0.8100	11	-1.4374	-0.210662	-18.12824
7	90.91	72.4	-0.7142	0.2376	0.7791	13	-1.4374	-0.249671	-21.93140
8	76.66	75.1	-0.5179	0.3023	0.7603	15	-1.1964	-0.274065	-22.05754
9	85.92	75.1	-0.5179	0.3023	0.7362	17	-1.1964	-0.306287	-25.54633
10	86.30	75.6	-0.4815	0.3151	0.7217	19	-1.1550	-0.326111	-28.14041
11	78.62	76.7	-0.4045	0.3429	0.6276	21	-1.0702	-0.465851	-32.25733
12	83.27	78.6	-0.2620	0.3967	0.6165	23	-0.9246	-0.483622	-32.38991
13	94.30	81.2	-0.0744	0.4704	0.6060	25	-0.7543	-0.500948	-31.38040
14	83.80	81.5	-0.0511	0.4796	0.5456	27	-0.7348	-0.605793	-36.19507
15	75.10	83.3	0.0761	0.5303	0.5370	29	-0.6342	-0.621782	-36.42456
16	101.10	83.5	0.0928	0.5370	0.5303	31	-0.6218	-0.634238	-38.93660
17	110.50	83.8	0.1147	0.5456	0.4796	33	-0.6058	-0.734765	-44.23842
18	75.10	85.9	0.2688	0.6060	0.4704	35	-0.5009	-0.754268	-43.93256
19	75.60	86.3	0.2964	0.6165	0.3967	37	-0.4836	-0.924635	-52.10551
20	62.50	86.7	0.3255	0.6276	0.3429	39	-0.4659	-1.070212	-59.90648
21	92.80	90.3	0.5880	0.7217	0.3151	41	-0.3261	-1.154964	-60.72405
22	65.10	90.9	0.6316	0.7362	0.3023	43	-0.3063	-1.196438	-64.61718
23	55.30	92.0	0.7072	0.7603	0.3023	45	-0.2741	-1.196438	-66.17262
24	72.40	92.8	0.7690	0.7791	0.2376	47	-0.2497	-1.437360	-79.29044
25	81.20	94.3	0.8781	0.8100	0.2376	49	-0.2107	-1.437360	-80.75307
26	100.60	96.5	1.0402	0.8509	0.1066	51	-0.1615	-2.238900	-122.41973
27	55.60	99.7	1.2707	0.8981	0.0758	53	-0.1075	-2.579808	-142.42712
28	99.70	100.6	1.3361	0.9092	0.0650	55	-0.0951	-2.733090	-155.55271
29	72.40	101.1	1.3725	0.9150	0.0265	57	-0.0888	-3.632311	-212.10249
30	61.40	110.5	2.0559	0.9801	0.0251	59	-0.0201	-3.683045	-218.48530

表 3 A_{MR}^2 和 A_{MR}^{2*} 统计计算结果
Table 3 A_{MR}^2 and A_{MR}^{2*} statistical calculation results

i	结果 $x_i/(\mu\text{g/kg})$	x_i 升序/ $(\mu\text{g/kg})$	MR	w_i	p_i	p_{n+1-i}	$2i-1$	$\ln(p_i)$	$\ln(1-p_{n+1-i})$	A
1	91.95	55.3		-2.01988	0.0217	0.9831	1	-3.8305	-0.017087	-3.84763
2	81.52	55.6	10.43	-1.99737	0.0229	0.9216	3	-3.7770	-0.081593	-11.57565
3	86.70	61.4	5.18	-1.56223	0.0591	0.9160	5	-2.8282	-0.087728	-14.57986
4	90.31	62.5	3.61	-1.47971	0.0695	0.9051	7	-2.6668	-0.099704	-19.36536
5	83.50	65.1	6.81	-1.28464	0.0995	0.8584	9	-2.3080	-0.152629	-22.14578
6	96.53	72.4	13.03	-0.73696	0.2306	0.8176	11	-1.4672	-0.201443	-18.35498
7	90.91	72.4	5.62	-0.73696	0.2306	0.7863	13	-1.4672	-0.240460	-22.19948
8	76.66	75.1	14.25	-0.53440	0.2965	0.7672	15	-1.2156	-0.264966	-22.20844
9	85.92	75.1	9.26	-0.53440	0.2965	0.7427	17	-1.2156	-0.297444	-25.72169
10	86.30	75.6	0.38	-0.49689	0.3096	0.7280	19	-1.1724	-0.317478	-28.30698
11	78.62	76.7	7.68	-0.41736	0.3382	0.6315	21	-1.0841	-0.459624	-32.41813
12	83.27	78.6	4.65	-0.27031	0.3935	0.6201	23	-0.9328	-0.477794	-32.44312
13	94.30	81.2	11.03	-0.07675	0.4694	0.6093	25	-0.7563	-0.495526	-31.29506
14	83.80	81.5	10.50	-0.05274	0.4790	0.5471	27	-0.7361	-0.603141	-36.16006
15	75.10	83.3	8.70	0.07855	0.5313	0.5382	29	-0.6324	-0.619594	-36.30839
16	101.10	83.5	26.00	0.09581	0.5382	0.5313	31	-0.6196	-0.632419	-38.81242
17	110.50	83.8	9.40	0.11831	0.5471	0.4790	33	-0.6031	-0.736120	-44.19563
18	75.10	85.9	35.40	0.27737	0.6093	0.4694	35	-0.4955	-0.756276	-43.81309
19	75.60	86.3	0.50	0.30587	0.6201	0.3935	37	-0.4778	-0.932776	-52.19111
20	62.50	86.7	13.10	0.33588	0.6315	0.3382	39	-0.4596	-1.084096	-60.20510
21	92.80	90.3	30.30	0.60672	0.7280	0.3096	41	-0.3175	-1.172363	-61.08348
22	65.10	90.9	27.70	0.65174	0.7427	0.2965	43	-0.2974	-1.215597	-65.06075
23	55.30	92.0	9.80	0.72976	0.7672	0.2965	45	-0.2650	-1.215597	-66.62533
24	72.40	92.8	17.10	0.79353	0.7863	0.2306	47	-0.2405	-1.467192	-80.25964
25	81.20	94.3	8.80	0.90607	0.8176	0.2306	49	-0.2014	-1.467192	-81.76311
26	100.60	96.5	19.40	1.07337	0.8584	0.0995	51	-0.1526	-2.308014	-125.49276
27	55.60	99.7	45.00	1.31120	0.9051	0.0695	53	-0.0997	-2.666776	-146.62344
28	99.70	100.6	44.10	1.37872	0.9160	0.0591	55	-0.0877	-2.828244	-160.37845
29	72.40	101.1	27.30	1.41624	0.9216	0.0229	57	-0.0816	-3.776956	-219.93729
30	61.40	110.5	11.00	2.12146	0.9831	0.0217	59	-0.0171	-3.830542	-227.01011

2.2 控制限的确定和作图

控制图是实验室进行内部质量控制最重要的工具之一,它是基于控制样品分析结果随机变化的正态分布统计特性。将本次实验所得 30 组数据结果,利用公式(6)和(7)计算检测结果 X_i 的行动限(action limit, AL)以及警告限(warning limit, WL),并以 X_i 、AL、WL、中位值(central line, CL)建立 X -图,见图 1,由图 1 可以看出,在 X -图中,控制值在警告限和行动限之间,但前 2 个控制值在警告限之内,在这种情况下,可以报告分析结果,方法受控。

$$AL=\bar{x}\pm 3*s \tag{6}$$

$$WL=\bar{x}\pm 2*s \tag{7}$$

其中 s 为标准偏差, $\mu\text{g/kg}$ 。

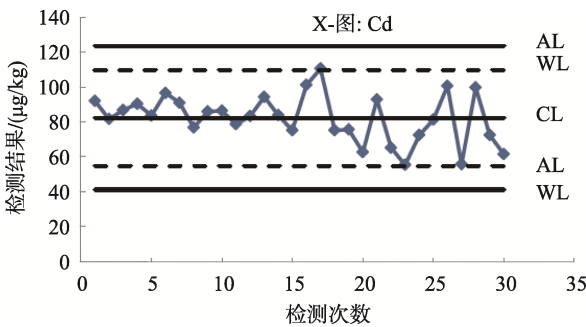


图 1 ICP-MS 法测定质控样大米中镉含量的 X -图

Fig.1 X -figure of determination of cadmium in quality control sample rice by ICP-MS method

2.3 不确定度的评定

在期间精密度测定条件下,本实验采用 GB 5009.268—2016 第一法 ICP-MS 规定的方法所测得数据绘制 X -图并对大米质控样中镉的不确定度进行评定,根据公式(8) $U=2\sqrt{U_R^2 + U_b^2}$,计算扩展不确定度,最终镉的不确定度 U 为 0.52 $\mu\text{g/kg}$ 。

X -图是用于监控控制值的系统效应和随机效应,从图 1 中未发现非随机分布的数据,说明本次实验所测得结果的数据假设是成立的。与质控样的标称值比较,本实验所获得的不确定度远小于质控样的不确定度,在测定镉含量的过程中,采用 Z 值评估的方法对本次实验所测得数据结果进行计算(计算公式见公式(10))并评估,结果见表 4,当 Z 绝对值小于 2 时,测试数据所得结果为满意,表明本实验所得 30 组数据是在合理实验误差范围内的,且将正态分布的置信区间置于 95%的水平,同时这 30 组数据均在质控所给定的范围内,说明本次实验数据计算所得的不确定度趋于合理,但本次实验数据也客观地反映了在实验室期间精密度水平下,数据的积累还需进一步完善和分析。

$$U_b=\sqrt{b^2 + (\frac{S_b}{\sqrt{m}})^2 + u_{C,ref}^2} \tag{8}$$

$$U_R=S_R \tag{9}$$

式中: S_b -----标准偏差;
 m -----为测量次数;
 $u_{C,ref}^2$ -----正态分布修正因子,即 $u_{C,ref}^2 = (\frac{S_R}{2})^2$;
 U_b -----偏倚不确定度;
 U_R -----期间精密度不确定度。

$$Z=\frac{x-X}{\sigma} \tag{10}$$

式中: x -----测定结果, $\mu\text{g/kg}$;
 X -----指定值, $\mu\text{g/kg}$;
 σ -----标准差, $\mu\text{g/kg}$ 。

表 4 Z 值对 30 组数据进行可行性评估

Table 4 Z value for feasibility evaluation of 30 groups of data

序号	测定结果 $x/(\mu\text{g/kg})$	Z 绝对值/ $(\mu\text{g/kg})$
1	91.95	0.51
2	81.52	0.19
3	86.70	0.35
4	90.31	0.46
5	83.50	0.25
6	96.53	0.65
7	90.91	0.48
8	76.66	0.05
9	85.92	0.33
10	86.30	0.34
11	78.62	0.11
12	83.27	0.25
13	94.30	0.58
14	83.80	0.26
15	75.10	0.00
16	101.10	0.79
17	110.50	1.07
18	75.10	0.00
19	75.60	0.02
20	62.50	0.38
21	92.80	0.54
22	65.10	0.30
23	55.30	0.60
24	72.40	0.08
25	81.20	0.18
26	100.60	0.77
27	55.60	0.59
28	99.70	0.75
29	72.40	0.08
30	61.40	0.42

注: X 指定值: 75.1 $\mu\text{g/kg}$, σ 标准差: 33.0 $\mu\text{g/kg}$ 。评估结果: $|Z|\leq 2$, 测试结果满意; $2\leq |Z|\leq 3$, 测试结果有问题(可疑); $|Z|\geq 3$, 测试结果不满意(离群)。

3 结论与讨论

本实验通过采用控制图法评定大米质控样中镉的不确定度并对镉的数据进行拟合,建立 X -图,通过对 X -图的拟合分析、偏倚不确定度的分析及期间精密度不确定度的分析并计算,得到扩展不确定度 $U=0.52 \mu\text{g/kg}$ 。本实验与实验室日常质控工作有机结合,不仅减少实验室不确定度评估的工作量,并且将测得的数据进行不确定度 X -图的绘制,从 X -图可见控制结果在行动限之内,方法受控,对反映实验室内期间精密度的水平也能够更直观,也将进一步提升实验室在大米中镉元素的分析水平,减少了实验室对镉的不确定度评估的工作量,同时相比较国标采用原子吸收光谱法检测大米中镉元素含量而言,本实验采用 ICP-MS 法测定镉的含量也能够更快速、简便,具有可操作性。此外,通过本研究可知,Top-down 技术评估不确定度作为一种新兴的技术,其控制图法进行不确定评估能够与日常检测中的质量控制工作对接,不仅能够满足实验室对数据评价的需求,而且易于在食品分析实验室推广使用。

参考文献

- [1] 严蓓,曹国颖,闫记录,等. LC-MS/MS 法测定人血浆和尿中匹诺塞林浓度的不确定度评定及对比分析[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(7): 1216–1222.
- [2] 杜萍,李鹏飞,刘丽宏. 液质联用法测定人血浆中卡马西平的不确定度评价[J]. 中国临床药理学杂志, 2017, 33(1): 56–60.
- [3] 李旭倩,赵翠琴,董盼盼,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定奶粉中微量元素含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 839–845.
- [4] 金芝梅,张妍楠,王富强,等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中铅的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1995–1999.
- [5] 李流川,李德华,常虹,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定油条中铝含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1443–1447.
- [6] 程明焱,刘和连. 电感耦合等离子体质谱法测定食用植物油中重金属元素的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1456–1462.
- [7] 葛福玲,陈前芳. 原子荧光法测定水中砷含量的不确定度[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 127–130.
- [8] 刘涛,邢小茹,鞠平,等. 采用能力验证数据评估环境监测结果测量不确定度[J]. 中国环境监测, 2016, 32(2): 77–80.
- [9] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [10] 陈鉴祥,冯毅明. 线性拟合法对水质中镉的测量不确定度评定研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(8): 118–121.
- [11] 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): 1607–1610.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [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, 2004, 33(1): 57–66.
- [15] National Association of Testing Authorities, Australia (NATA). Guidelines for estimating and reporting measurement uncertainty of chemical test results [S].
- [16] Eurachem Workshop. Recent developments in measurement uncertainty [Z]. 2011.

- [17] 李卓. 利用统计控制图法对水质中铅的不确定度评定研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(5): 134–136.

LI Z. Study on uncertainty evaluation of lead in water by statistical control chart method [J]. Environ Sci Manag, 2013, 38(5): 134–136.

- [18] 陈永欣, 黎香荣, 韦新红, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤和沉积物中痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 560–565.

CHEN YX, LI XR, WEI XH, *et al.* Determination of trace rare earth elements in soil and sediment by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock Mineral Test, 2011, 30(5): 560–565

- [19] 姜娜. 电感耦合等离子体质谱技术在环境监测中的应用进展[J]. 中国环境监测, 2014, 30(2): 118–124.

JIANG N. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental monitoring [J]. China Environ Monitor, 2014, 30(2): 118–124.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



管川南, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 63751220@qq.com



杨方方, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全与评价。

E-mail: 1025236244@qq.com