

利用质控数据评定 AFS 法测定水中汞的测量不确定度

顾晓明, 杨倩, 孙梦远, 张晓赞
(苏州市环境监测中心, 江苏 苏州 215000)

摘 要:根据连续 5 天的质控数据,采用中国合格评定国家认可委员会(CNAS)的《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度》方法来评定原子荧光光度仪(AFS)法测定水中汞的不确定度。经过计算评定,在 95% 概率下 AFS 法测定水中汞的扩展不确定度为 0.82 $\mu\text{g/L}$ 。与传统的 A、B 类不确定度进行对比,利用质控数据评定测量不确定度法更适用于操作过程复杂、不确定度分量难确定的化学分析及无标准品的情况。
关键词:统计检验;质控数据;原子荧光光度仪;汞;不确定度
中图分类号:0657.31;X832 **文献标志码:**B **文章编号:**1674-6732(2017)02-0031-04

Uncertainty of Determination of Mercury in Water by AFS Method with Quality Control Data

GU Xiao-ming, YANG Qian, SUN Meng-yuan, ZHANG Xiao-yun
(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215000, China)

Abstract: Based on the quality control data in 5 consecutive days, the measurement uncertainty of mercury in water by atomic fluorescence spectrometer (AFS) was evaluated using the method issued by Chinese National Accreditation Committee (CNAS), which named “measurement uncertainty evaluation based on quality control data in chemical field testing”. The expanded uncertainty was calculated to be 0.82 $\mu\text{g/L}$ at a 95% confidence level. Compared to A and B uncertainty, the measurement uncertainty based on quality control data is more appropriate to some complicated analysis or such condition as difficult to conform the uncertainty component and no reference material available.
Key words: Statistical test; Quality control data; AFS; Hg; Measurement uncertainty

随着原子荧光光度计(AFS)在环境监测领域的应用越来越广泛,评定 AFS 测量不确定度成为评价数据可信度的一项重要工作。目前国内比较常用的测量不确定度评定方法为国际标准化组织 ISO 发布的《测量不确定度指南 1993》(GUM)中的自下而上技术,根据 GUM 及其更新补充版本我国也发布了一系列不确定度的评定方法^[1-4]。根据 GUM 的评定方法计算实验室测量不确定度需要考虑每个不确定度分量,评定步骤繁琐、容易遗漏或重复计算,此外,该方法不确定度的主要分量来自校准曲线和样品重复测定,而这种重复测定一般要求当天完成,所以 GUM 方法评定不确定度无法反映实验室长期测量情况。为克服这些技术缺点,中国合格评定国家认可委员会(CNAS)推出了《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度(征求

意见稿)》,该标准引入 Anderson Darling(A-D)检验,以确定测量过程是否达到统计受控,通过质控数据评定不确定度法来计算系统在受控状态下的测量不确定度^[5]。A-D 检验较其他拟合优度检验对差异响应更敏感。现采用 CNAS 推出的新技术来评定 AFS 法测定水中汞的测量不确定度。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作参数

北京海光 9760 型 AFS 双道原子荧光光度计。
仪器主要工作参数:负高压为 280 V,总电流为

收稿日期:2016-11-01;修订日期:2016-11-21
基金项目:江苏省环保科研课题资助项目(SS201524)
作者简介:顾晓明(1984—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

15 mA,载气流量为 400 mL/min,屏蔽气流量为 1 000 mL/min,原子化器高度为 10 mm,读数时间 16 s,延迟时间 4 s。

1.2 标准溶液和试剂

汞标准溶液 (GSB07-1274-2000, 100 mg/L) 和质控标准样品 [GSBZ50016-90, (6.68 ± 0.73) μg/L, k=2] 购自环保部标样所; 盐酸 (UP 级, 苏州晶锐化学有限公司); 硼氢化钾 (分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (分析纯); 纯水 (18.2 MΩ · cm) 由 MILLI-Q 纯水仪制备。

2 不确定度评定

2.1 质控样品测定结果

根据《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度》来评定系统受控状态下 AFS 法测定水中汞的测量不确定度,检测方法为《水质 汞的测定 原子荧光光度法》(SL 327.2—2005) [6], 数据为连续 5 天对汞质控标准样品的测量结果,每天记录一组数据,结果见表 1。

表 1 汞质控样品测量结果

	测定值/(μg · L ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
第 1 天	6.58	6.48	6.97	6.49	6.77
第 2 天	6.57	6.78	6.94	6.53	6.89
第 3 天	6.47	6.67	6.95	6.33	6.59
第 4 天	6.68	6.53	6.91	6.52	6.71
第 5 天	6.63	6.87	6.57	6.83	6.71

2.2 质控结果数据图

由表 1 得出如图 1 所示的质控结果数据图。由图 1 可以确定所有测量结果不存在离群值,可以进行不确定度评定 [7]。

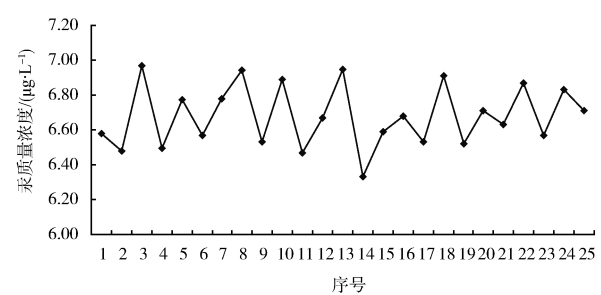


图 1 质控结果数据图

2.3 A-D 检验质控数据受控状态

将表 1 中的质控结果数据按照升序排列列入

表 2,计算标准偏差 S 和移动极差 MR ,同时利用 A-D 统计法 [8] 来检验数据是否具有随机性和正态性。

Anderson Darling (A-D) 统计运用公式:

$$A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (2i-1) [\ln(P_i) + \ln(1-P_{n+1-i})]}{n} - n$$
$$A^{2*} = A^2 \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2} \right)$$
$$w_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S}$$

式中: A^{2*} 为正态统计量, A^2 的修正值,按标准偏差 S 计算时表示 A_s^{2*} ,按 MR 计算时表示 A_{MR}^{2*} ; P_i 为正态概率值; n 为测量次数; w_i 为 x_i 的标准化值。

A_s^{2*} 和 A_{MR}^{2*} 的计算结果见表 2,对 A_s^{2*} 和 A_{MR}^{2*} 的判定如下:

- (1) $A_s^{2*} < 1.0$ 和 $A_{MR}^{2*} < 1.0$,表明在 99% 概率下没有足够证据来拒绝系统的正态性和独立性原假设;
- (2) $A_s^{2*} > 1.0$ 和 $A_{MR}^{2*} > 1.0$,表明测量系统失控,停止本方法的使用;
- (3) $A_s^{2*} < 1.0$ 和 $A_{MR}^{2*} > 1.0$,表明系列结果相关或非独立。

根据上述公式,经计算得知 $A_s^{2*} < 1.0$, $A_{MR}^{2*} < 1.0$ (见表 2),测定样品处于正态受控状态和独立性受控状态。

2.4 不确定度评定

根据《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度》方法计算的不确定度由期间精密度的不确定度分量 $u_{R'}$ 和偏倚的不确定度分量 u_b 组成。

2.4.1 $u_{R'}$ 的计算

采用稳定样品评定时, $u_{R'} = S_{R'}$,其中 $S_{R'}$ 为期间精密度标准差。故有 $u_{R'} = 0.18 \mu\text{g/L}$ 。

2.4.2 u_b 的计算

利用标准样品评定 u_b 时,当利用基体近似系统常规测量的标准样品来求 u_b ,计算公式为:

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{S_b}{n} \right)^2 + (u_{\text{cref}})^2}$$

式中: b 为偏倚值; S_b 为偏倚的标准差; u_{cref} 为标准参考值的不确定度分量,由证书给出的信息换算求得; n 为测量次数。

已知标准样品的 $u_{\text{cref}} = \frac{0.73}{2} = 0.365 \mu\text{g/L}$,偏倚相对值 $b_{\text{real}} = 6.68 - 6.68 = 0.0 \mu\text{g/L}$,偏倚的标

表 2 A_S^{2*} 和 A_{MR}^{2*} 统计汇总

序号	检测数据		S 计算公式		MR 计算公式	
	x_i (升序)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$ MR_i $ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	P_i	$w_i(S)$	P_i	$w_i(MR)$
1	6.33		0.024 7	-1.965 8	0.078 1	-1.417 9
2	6.47	0.10	0.119 5	-1.177 5	0.197 9	-0.849 3
3	6.48	0.49	0.131 1	-1.121 1	0.209 4	-0.808 7
4	6.49	0.48	0.149 6	-1.038 0	0.227 0	-0.748 7
5	6.52	0.28	0.185 1	-0.895 9	0.259 1	-0.646 2
6	6.53	0.20	0.200 6	-0.839 6	0.272 4	-0.605 6
7	6.53	0.21	0.200 6	-0.839 6	0.272 4	-0.605 6
8	6.57	0.16	0.269 5	-0.614 4	0.328 8	-0.443 1
9	6.57	0.41	0.269 5	-0.614 4	0.328 8	-0.443 1
10	6.58	0.36	0.289 8	-0.554 1	0.344 7	-0.399 6
11	6.59	0.42	0.307 9	-0.501 8	0.358 7	-0.361 9
12	6.63	0.20	0.391 1	-0.276 5	0.421 0	-0.199 4
13	6.67	0.28	0.479 5	-0.051 3	0.485 2	-0.037 0
14	6.68	0.62	0.502 0	0.005 0	0.501 4	0.003 6
15	6.71	0.26	0.569 0	0.173 9	0.549 9	0.125 5
16	6.71	0.09	0.569 0	0.173 9	0.549 9	0.125 5
17	6.77	0.15	0.699 1	0.521 9	0.646 7	0.376 4
18	6.78	0.38	0.715 0	0.568 1	0.659 0	0.409 8
19	6.83	0.39	0.802 2	0.849 6	0.730 0	0.612 8
20	6.87	0.19	0.858 8	1.074 9	0.780 9	0.775 3
21	6.89	0.08	0.882 5	1.187 5	0.804 1	0.856 5
22	6.91	0.24	0.903 2	1.300 1	0.825 8	0.937 7
23	6.94	0.30	0.929 1	1.469 0	0.855 3	1.059 6
24	6.95	0.26	0.936 4	1.525 3	0.864 4	1.100 2
25	6.97	0.12	0.949 6	1.640 5	0.881 7	1.183 3
$\bar{x}=6.68 \mu\text{g/L}$		$\overline{MR}=0.278 \mu\text{g/L}$	$A_S^2=0.436$		$A_{MR}^2=0.737$	
$S_{R'}=0.18 \mu\text{g/L}$		$S_{MR}=0.246 \mu\text{g/L}$	$A_S^{2*}=0.451$		$A_{MR}^{2*}=0.761$	

准差 $S_b=0.18 \mu\text{g/L}$,故

$$u_b = \sqrt{0.0^2 + \left(\frac{0.18}{\sqrt{25}}\right)^2 + (0.365)^2} = 0.367 \mu\text{g/L}$$

2.4.3 不确定度的合成

根据不确定度合成公式计算：

$$u_c = \sqrt{u_{R'}^2 + u_b^2} = \sqrt{0.18^2 + 0.367^2} = 0.41 \mu\text{g/L}$$

则在 95% 概率下, 扩展不确定度 $U = 2u_c =$
 $0.82 \mu\text{g/L}$ 。

标准样品最终测量结果为 $(6.68 \pm 0.82) \mu\text{g/L}$ 。

2.5 传统 A、B 类不确定度的测定

根据重复测量的分散性试验结果(表 1)得到 A 类不确定度分量 $u_A(x)/x$ 及 B 类不确定度分量 $u_B(x)/x$ ^[9-11], 其中 A 类不确定度主要来源于标准曲线的拟合, 其相对不确定度量值 $u_A(x)/x = 0.027 0$ 。

B 类不确定度的主要来源见表 3, 根据不确定

度合成的方法, 得 $u_B(x)/x =$

$$\sqrt{[u_y(x)/x]^2 + [u_m(x)/x]^2 + [u_{rep}(x)/x]^2} = 0.033 3。$$

表 3 B 类不确定度相对标准不确定度分量

相对标准不 确定度分量	不确定度来源	相对标准不 确定度量值
$u_V(x)/x$	标准溶液系列配制过程不确定度	0.008
$u_m(x)/x$	汞标准溶液的不确定度	0.030
$u_{rep}(x)/x$	测试过程随机效应不确定度	0.012

相对合成标准不确定度为：

$$u(x)/x = \sqrt{\left[\frac{u_A(x)}{x}\right]^2 + \left[\frac{u_B(x)}{x}\right]^2} = 0.043$$

则不确定度 $u(x) = 0.29 \mu\text{g/L}$, 在 95% 概率下, 扩展不确定度 $U = 0.58 \mu\text{g/L}$ 。

标准样品最终测量结果为 $(6.68 \pm 0.58) \mu\text{g/L}$ 。

3 结语

(1) 采用《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度》方法评定 AFS 法测定水中汞的测量不确定度,方法简便,易于统计计算,较传统方法大大减少了计算带来的工作量,同时可以反映一个较长时间内系统是否处于统计受控状态。

(2) 基于《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度》进行不确定度评定,从方法确认、实验室内质控和/或实验室间协作定值、能力验证等数据着手,注重从整体上、通过一段时间内反映样品检测全过程的期间精密度数据,直接评估测量不确定度,对于基层实验室更为实用。传统的 A、B 类不确定度算法注重细节,分析和计算过程中每一操作环节所涉及的不确定度分量都要考虑,但应用于较为复杂的化学测量时仍有一定局限性。

(3) 传统的 A、B 类不确定度算法适用于操作过程比较清晰、比较常规的化学分析过程;对于操作过程复杂、不确定度分量难确定的化学分析及没有标准样品的情况更适用《利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度》的方法进行不确定度评定。

[参考文献]

[1] 中国合格评定国家认可委员会. 检测和校准实验室能力认

可准则: CNAS—CL01: 2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

[2] 国家质量技术监督局. 化学分析测量不确定度评定: JJF 1135—2005 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.

[3] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度要求的实施指南: CNAS—GL05: 2011 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2011.

[4] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS—GL06: 2006 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.

[5] 中国合格评定国家认可委员会. 利用质控数据评定化学检测领域测量不确定度(征求意见稿) [S].

[6] 中华人民共和国水利部. 水质 汞的测定 原子荧光光度法: SL 327.2—2005 [S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2005.

[7] 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.

[8] 何伟彪, 罗美. 利用 top-down 技术评定 ICP-MS 法测定水中镉的测量不确定度 [J]. 中国环境监测, 2015, 31(1): 118—121.

[9] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.

[10] 郎雅娟. 固体吸附/热脱附—气相色谱法测定环境空气中苯系物的不确定度评定 [J]. 环境监控与预警, 2016, 8(1): 31—34.

[11] 朱希希, 张祥志, 张宗祥. 预冷冻浓缩系统与气相色谱—质谱法测定空气中苯的测量不确定度评定 [J]. 环境监控与预警, 2014, 6(6): 34—36.

· 简讯 ·

环保部印发《国家环境保护“十三五”环境与健康工作规划》

为提高国家环境风险防控能力、保障公众健康,有序推进环境与健康工作,根据《环境保护法》《中共中央国务院关于加快推进生态文明建设的意见》《“健康中国 2030”规划纲要》《“十三五”生态环境保护规划》有关精神和要求,环境保护部近日印发《国家环境保护“十三五”环境与健康工作规划》(以下简称《规划》)。具有以下特点:

一是坚持预防为主、风险防控理念。对具有高健康风险的环境污染因素进行主动管理,从源头预防、消除或减少环境污染,是最大限度地防止健康损害问题的发生或削弱其影响程度的有效手段。“十三五”时期,环境保护部将继续坚持“立足风险管理是环境与健康工作的核心任务”这一理念,以推动环境管理向“污染物总量控制—环境质量管理—环境风险管理”三者统筹协调管理转型,通过深入分析现阶段我国环境与健康工作面临的形势,确定“十三五”时期急需解决的重大问题,为环境与健康工作的长期可持续发展奠定良好基础。

二是坚持以问题为导向设置重点任务。“十二五”时期,环境保护部门环境与健康工作在取得积极进展的同时也面临亟待解决的突出问题,如基础能力依旧薄弱、制度建设亟待推进等。为此《规划》从调查/监测、标准/基准、信息化建设、实验室建设、人才队伍建设及科学研究几个方面提出“十三五”期间需要重点加强的工作。此外,针对现阶段我国每 100 个 15 岁~69 岁的居民中仅有不足 9 人具备环境与健康基本理念、基本知识和基本技能的情况,“十三五”时期,将对环境与健康素养监测和评估进行系统性部署,为有针对性地开展环境与健康公众参与和风险交流提供依据。

三是坚持与环境保护相关法规政策的衔接。根据国家环境监管体制改革发展趋势及国家现行环境法律法规,《规划》在具体任务设置上,强调了环保部门“应该干”,而且“也能干”的原则。所谓“应该干”,主要是以近期国家已经出台的重要文件为依据,把与环境健康风险管理相关的内容进行归纳总结,如有毒有害大气污染物名录、优先控制化学品名录、生态环境监测网络建设及生态环境大数据建设工程等,做到《规划》任务有依据。

摘自 www.jshb.gov.cn 2017-03-06