

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.08.012

Top-down 控制图法评定大葱中铅含量测定的不确定度

Uncertainty evaluation for determination of Plumbum in scallion by
Top-down control chart method

闫顺华 程曦 闫皓 夏依拉·艾尼 李海芳

YAN Shun-hua CHENG Xi YAN Hao XIA-YI-LA Ai-ni LI Hai-fang

(新疆维吾尔自治区药品检验研究院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

(Xinjiang Uygur Autonomous Region Institute for Drug Control, Urumqi, Xinjiang 830054, China)

摘要:采用 Top-down 控制图法,依据 GB 5009.12—2017 的检测方法,在期间精密度测量条件下,对大葱中铅含量测定的不确定度进行评定分析。结果表明,测量结果符合正态性和独立性假设,大葱铅含量的不确定度为 0.20 mg/kg。

关键词:大葱; 铅含量; Top-down 控制图法; 不确定度评定

Abstract: According to GB 5009.12—2017, the content of Plumbum was determined under intermediate precision condition of measurement, and the accumulated data was statistically analyzed based on the top-down control chart method. The superposition chart of the value x and EWMA and the chart MR showed that the results conformed to the assumption of normality and independence. The uncertainty of Plumbum in scallion was 0.20 mg/kg.

Keywords: scallion; Plumbum content; Top-down control chart method; uncertainty evaluation

CNAS-GL009:2018 规定,检测实验室应有能力对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评定,对于不同的检测项目和检测对象,可采用不同的评定方法。NAS-GL006:2019 要求,实验室若能利用适当的核查标准和控制图,使得测量系统达到统计受控,则其所提供期间(中间)精密度测量统计下的质量控制数据即可用于不确定度的评定。

目前,测量不确定度的评定方法主要有 GUM 法、蒙

特卡罗(MC)法和 Globe 法^[1]。GUM 法又称 Bottom-up 方法^[2],即从下而上的方法,通过不确定度传播律确定输出量的合成标准不确定度,该评定方法步骤繁琐,容易造成不确定分量遗漏或重复计算,另外某些不确定分量难以准确量化。MC 法是一种对概率分布进行随机抽样而进行分布传播来评定与表示测量不确定度的方法^[3],该方法扩大了测量不确定度评定与表示的适用范围,是对 GUM 法的补充。Globe 方法(Top-down),即从上到下的方法,是在控制不确定度来源或程序的前提下,运用统计学原理直接评定特定测量系统的受控结果的测量不确定度,其典型的方法有精密度法、控制图法^[4-5]、线性拟合法和经验模型法 4 种。

试验拟采用 Top-down 控制图法,依据 GB 5009.12—2017 对大葱质控样中的铅含量进行测定,并对质控数据进行正态性、独立性分析,在确保偏倚和测量过程受控的情况下,通过计算期间精密度标准差作为实验室获得的标准合成不确定度,旨在为同行及其他实验室进行相关不确定度的评定提供参考和借鉴。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

铅元素标准溶液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,批号 16011,中国计量科学研究院;

硝酸:优级纯,德国 Merk 公司;

大葱质控样:GBW10049,标称值(1.34 \pm 0.16) mg/kg,地球物理地球化学勘查研究所;

原子吸收分光光度计:Agilent AA280 型,美国安捷伦公司;

微波消解仪:Multiwave PRO 型,奥地利安东帕公司;

控温电热板:DTK 型,湖南金蓉园仪器设备有限公司。

基金项目:新疆维吾尔自治区食品药品监督管理局科研项目(编号:20170001)

作者简介:闫顺华,女,新疆维吾尔自治区药品检验研究院高级工程师,硕士。

通信作者:李海芳(1977—),女,新疆维吾尔自治区药品检验研究院正高级实验师,硕士。E-mail: 100889015@qq.com

收稿日期:2020-02-26

1.2 试验方法

精密称取 0.5 g 样品于聚四氟乙烯消解罐内,加入 7 mL 硝酸和 1 mL 双氧水,按表 1 中的消解程序进行微波消解。消解后,取出消解罐于 140 °C 控温电热板上加热赶酸至近干,并继续浓缩至 2~3 mL,放冷,用超纯水定容至 25 mL,采用原子吸收分光光度计的单标液在线稀释功能将溶液稀释 4 倍,使用石墨炉原子吸收法进行测定。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步骤	功率/W	升温时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	800	5	120	5
2	800	6	160	10
3	800	6	180	20

2 结果与分析

2.1 质控样品测定结果

在期间精密度条件下,指数加权移动平均值按式(1)、(2)计算^[6],移动极差、期间精密度标准差分别按式(3)、(4)计算。

$$EWMA_1 = x_1, \tag{1}$$

$$EWMA_i = (1 - \lambda)EWMA_{i-1} + \lambda x_i, \tag{2}$$

$$M_{Ri} = |x_{i+1} - x_i|, \tag{3}$$

$$s_{R'} = \frac{\overline{M_R}}{1.128}, \tag{4}$$

式中:

$EWMA_i$ ——指数加权移动平均值,mg/kg;

λ ——权值,取 0.4;

x_i ——质控样中铅含量($i=1,2,3,\dots,n$),mg/kg;

M_{Ri} ——移动极差,mg/kg;

$s_{R'}$ ——期间精密度标准差,mg/kg。

由表 2 可知,大葱质控样中铅含量 $\bar{x} = 1.33$ mg/kg,标准偏差(标准差) $s = 0.1$ mg/kg,移动极差 $\overline{M_R} = 0.11$ mg/kg,期间精密度标准差 $s_{R'} = 0.0975$ mg/kg。

2.2 离群值检验—格拉布斯(Grubbs)检验法

将表 2 的数值按 $x(i)$ 升序排列(见表 3),得 $x_1 = x_{\min} = 1.18$ mg/kg, $x_{32} = x_{\max} = 1.49$ mg/kg,以 Grubbs 检验法对 32 组检测数据进行离群值检验,Grubbs 统计量按式(5)计算。

$$G = \frac{|x_{\text{可疑}} - \bar{x}|}{s}, \tag{5}$$

式中:

G ——Grubbs 统计量;

x ——包括 x_{\min} 和 x_{\max} ;

s ——标准差。

表 2 大葱质控样中铅含量测定结果

Table 2 Results of determination of lead content in quality control samples of shallots

时序	检测数值 $x(i)$ / (mg · kg ⁻¹)	指数加权移动 平均值 $EWMA_i$	移动极差 M_{Ri}
1	1.25	1.25	/
2	1.49	1.35	0.24
3	1.36	1.35	0.13
4	1.38	1.36	0.02
5	1.44	1.39	0.06
6	1.40	1.39	0.04
7	1.20	1.31	0.20
8	1.26	1.29	0.06
9	1.33	1.31	0.07
10	1.29	1.30	0.04
11	1.27	1.29	0.02
12	1.18	1.25	0.09
13	1.28	1.26	0.10
14	1.20	1.24	0.08
15	1.49	1.34	0.29
16	1.21	1.29	0.28
17	1.29	1.29	0.08
18	1.27	1.28	0.02
19	1.40	1.33	0.13
20	1.34	1.33	0.06
21	1.23	1.29	0.11
22	1.29	1.29	0.06
23	1.19	1.25	0.10
24	1.34	1.29	0.15
25	1.48	1.37	0.14
26	1.41	1.39	0.07
27	1.33	1.37	0.08
28	1.48	1.41	0.15
29	1.46	1.43	0.02
30	1.43	1.43	0.03
31	1.23	1.35	0.20
32	1.42	1.38	0.19
平均值	1.33	1.33	0.11

对 x_{\min} 和 x_{\max} 作 Grubbs 判定,分得计算统计量得:
 $G_{\max} = 1.6, G_{\min} = 1.5$,查阅 Grubbs 临界表, $G_{0.05,32} = 2.773, G_{\max} < G_{0.05,32}, G_{\min} < G_{0.05,32}$,表明在 95% 的置信概率下 32 组数据无离群值。

2.3 正态性和独立性检验

非离群测量结果(x_i)按升序排列后,其标准化值(ω_i)按式(6)、(7)计算^[7-8]。

$$\omega_i(s) = \frac{x_i - \bar{x}}{s}, \tag{6}$$

$$\omega_i(M_R) = \frac{x_i - \bar{x}}{s_R} \quad (7)$$

通过查阅或者使用 Excel 软件的函数公式 NORMS-DIST(x, mean, standard_dev, cumulative) 语句, 将 ω_i 值转换成正态概率值 p_i 。

正态统计量 A^2 和 A^{2*} 分别按式(8)~(10)计算^[9-10]。
 $A_i = (2i - 1)[\ln(p_i) + \ln(1 - p_{n+1-i})]$, (8)

$$A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} - n, \quad (9)$$

$$A^{2*} = \left(1 + \frac{0.75}{n} + \frac{2.25}{n^2}\right), \quad (10)$$

式中:

A^{2*} —— A^2 的修正值,

n —— 测量次数。

按 s 式计算时表示为 $A^{2*}(s)$, 按 MR 式计算时表示为 $A^{2*}(M_R)$ 。

$\omega_i(s)$ 、 $p_i(s)$ 、 $A_i(s)$ 、 $\omega_i(M_R)$ 、 $p_i(M_R)$ 和 $A_i(M_R)$ 的计算结果如表 3 所示。

表 3 大葱质控样品铅含量 $A^{2*}(s)$ 和 $A^{2*}(M_R)$ 统计结果

Table 3 Statistical results of $A^{2*}(s)$ and $A^{2*}(M_R)$ of lead content in quality control samples of shallots

时序	$x(i)$ 升序/ (mg · kg ⁻¹)	$A^{2*}(s)$			$A^{2*}(M_R)$		
		标准化值	正态概率值	正态统计量	标准化值	正态概率值	正态统计量
		$\omega_i(s)$	$p_i(s)$	$A_i(s)$	$\omega_i(M_R)$	$p_i(M_R)$	$A_i(M_R)$
1	1.18	-1.50	0.066 8	-5.610 2	-1.538	0.062 0	-5.768 4
2	1.19	-1.40	0.080 8	-16.259 7	-1.436	0.075 5	-16.713 6
3	1.20	-1.30	0.096 8	-25.206 0	-1.333	0.091 2	-25.876 0
4	1.20	-1.30	0.096 8	-25.206 0	-1.333	0.091 2	-36.227 1
5	1.21	-1.20	0.115 1	-40.473 9	-1.231	0.109 2	-41.482 8
6	1.23	-1.00	0.158 7	-42.218 0	-1.026	0.152 5	-43.160 7
7	1.23	-1.00	0.158 7	-47.858 2	-1.026	0.152 5	-48.893 0
8	1.25	-0.80	0.211 9	-48.658 5	-0.821	0.206 0	-49.591 5
9	1.26	-0.70	0.242 0	-50.496 8	-0.718	0.236 4	-51.377 4
10	1.27	-0.60	0.274 3	-51.533 7	-0.615	0.269 2	-52.339 3
11	1.27	-0.60	0.274 3	-56.958 3	-0.615	0.269 2	-57.848 7
12	1.28	-0.50	0.308 5	-54.096 0	-0.513	0.304 0	-54.769 9
13	1.29	-0.40	0.344 6	-50.687 5	-0.410	0.340 8	-51.152 5
14	1.29	-0.40	0.344 6	-49.720 5	-0.410	0.340 8	-50.079 6
15	1.29	-0.40	0.344 6	-53.403 5	-0.410	0.340 8	-53.789 2
16	1.33	0.00	0.500 0	-42.972 2	0.000	0.500 0	-42.972 2
17	1.33	0.00	0.500 0	-45.744 6	0.000	0.500 0	-45.744 6
18	1.34	0.10	0.539 8	-36.368 5	0.103	0.540 8	-36.099 0
19	1.34	0.10	0.539 8	-38.446 7	0.103	0.540 8	-38.161 8
20	1.36	0.30	0.617 9	-35.252 1	0.308	0.620 8	-34.842 6
21	1.38	0.50	0.691 5	-30.249 8	0.513	0.696 0	-29.720 9
22	1.40	0.70	0.758 0	-25.701 1	0.718	0.763 6	-25.081 9
23	1.40	0.70	0.758 0	-26.896 5	0.718	0.763 6	-26.248 5
24	1.41	0.80	0.788 1	-24.214 4	0.821	0.794 0	-23.514 1
25	1.42	0.90	0.815 9	-21.638 4	0.923	0.822 0	-20.908 3
26	1.43	1.00	0.841 3	-17.625 6	1.026	0.847 5	-16.881 0
27	1.44	1.10	0.864 3	-16.885 8	1.128	0.870 4	-16.127 9
28	1.46	1.30	0.903 2	-12.322 5	1.333	0.908 8	-11.616 0
29	1.48	1.50	0.933 2	-9.741 3	1.538	0.938 0	-9.097 2
30	1.48	1.50	0.933 2	-10.083 1	1.538	0.938 0	-9.416 4
31	1.49	1.60	0.945 2	-8.582 7	1.641	0.949 6	-7.942 2
32	1.49	1.60	0.945 2	-7.906 5	1.641	0.949 6	-7.289 1

将表 3 数据代入式(8)~(10)得: $A^2(s) = 0.1568$, $A^{2^*}(s) = 0.1608$; $A^2(M_R) = 0.5229$, $A^{2^*}(M_R) = 0.5363$ 。

由于 $A^2(s) < 0.752$, $A^{2^*}(M_R) < 0.752$, 接受表 3 中测量结果(x_i) 在 95% 包含概率下的正态性和独立性假定。

2.4 质量控制图的建立

2.4.1 测量结果 \bar{x} 控制图

(1) 中心线: $\bar{x} = 1.33 \text{ mg/kg}$ 。

(2) 上行动线: $UCL = \bar{x} + 2.66 \overline{M_R} = 1.33 + 2.66 \times 0.11 = 1.62 \text{ mg/kg}$ 。

(3) 下行动线: $LCL = \bar{x} - 2.66 \overline{M_R} = 1.33 - 2.66 \times 0.11 = 1.04 \text{ mg/kg}$ 。

以测量结果 x_i 为横坐标, 测定次数为纵坐标, 绘制控制图(见图 1)。

2.4.2 指数加权平均移动值($EWMA_i$)控制图

(1) 中心线: $\bar{x} = 1.33 \text{ mg/kg}$ 。

(2) 上行动线^[11]: $UCL_{EWMA} = \bar{x} + 3S_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} = 1.33 + 3 \times 0.0975 \sqrt{\frac{0.4}{2-0.4}} = 1.48 \text{ mg/kg}$ 。

(3) 下行动线: $LCL_{EWMA} = \bar{x} - 3S_{R'} \sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}} = 1.33 - 3 \times 0.0975 \sqrt{\frac{0.4}{2-0.4}} = 1.18 \text{ mg/kg}$ 。

以指数加权平均移动值($EWMA_i$) 为横坐标, 测定次数为纵坐标, 绘制控制图(见图 1)。

2.4.3 MR 图

(1) 中心线: $\overline{M_R} = 0.11 \text{ mg/kg}$ 。

(2) 上行动线: $UCL_{MR} = 3.27 \times \overline{M_R} = 3.27 \times 0.11 = 0.36 \text{ mg/kg}$ 。

以极差值(M_{R_i}) 为纵坐标, 测定次数为横坐标, 绘制质控图(见图 2)。

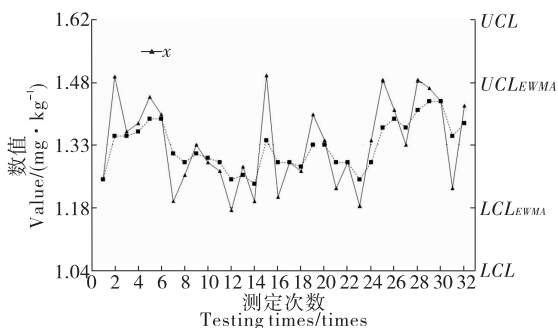


图 1 测量结果平均值(\bar{x}) 图与 EWMA 叠加图

Figure 1 Overlay of average (\bar{x}) of testing results and EWMA

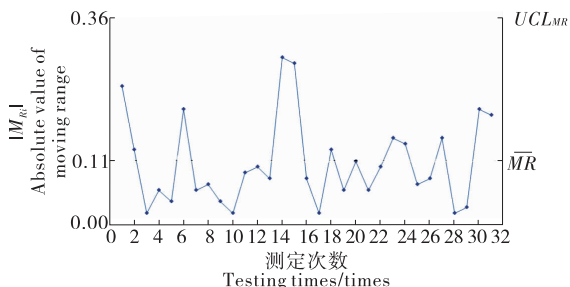


图 2 MR 移动极差图

Figure 2 MR moving range

2.4.4 控制图分析 根据 GB/T 27411—2012, x_i 、 $EWMA_i$ 和 M_{R_i} 均处于各自行动限内, 说明测量系统受随机误差影响的数据假定成立。

2.5 偏倚估计的 t 检验

检验中使用铅含量赋值为 1.34 mg/kg 的大葱质控样品, 并按式(11)、(12)对测量系统进行偏倚估计的 t 检验^[12]。

$$t = \frac{\sqrt{n} |\bar{x} - \mu_0|}{s} \quad (11)$$

$$t_{MR} = \frac{\sqrt{n} |\bar{x} - \mu_0|}{s_{R'}} \quad (12)$$

式中:

- n ——测量次数;
- \bar{x} ——测量结果 x_i 的平均值, mg/kg ;
- μ_0 ——均值为零的假定值, 取 1.34 mg/kg ;
- s —— x_i 的标准差, mg/kg ;
- $s_{R'}$ ——期间精密度标准差, mg/kg 。

通过计算, 得 $t = 0.5657$, $t_{MR} = 0.5802$ 。

在包含概率 95% 下, 将 t 值与 t 分布双侧情形分位数表中自由度为 $n - 1$ 的 $t_{\text{临界}}$ 相比较^[13], $t = 0.5657 < t_{0.95}(31) = 2.0395$, $t_{MR} = 0.5802 < t_{0.95}(31) = 2.0395$, 表明测量过程的偏倚可忽略。

2.6 不确定度的评定

测量系统仅受随机效应的影响, 说明测量结果是在偏移受控的期间精密度条件下进行的, 此时期间精密度标准差($s_{R'}$) 可作为实验室获得的标准合成不确定度(u_c)。则扩展不确定度 $U = k \times u_c$ 。取包含因子 $k = 2$, 则采用原子吸收法测定大葱质控样中铅含量测量结果不确定度为: $U = 2u_c = 2s_{R'} = 2 \times 0.0975 = 0.20 \text{ mg/kg}$ 。

故大葱质控样铅含量测定结果为 $(1.33 \pm 0.20) \text{ mg/kg}$, 即大葱质控样中铅含量为 $1.14 \sim 1.52 \text{ mg/kg}$ 。而大葱质控样的标称值为 $(1.34 \pm 0.16) \text{ mg/kg}$ ($k = 2$), 即大葱质控样中铅含量标称值为 $1.18 \sim 1.50 \text{ mg/kg}$, 可认为用 Top-down 控制图法计算得到的不确定度与标称值所赋予的不确定度结果基本一致, 说明用 Top-down 控

制图法评定得到的不确定度结果是准确可靠的。

3 结论

通过 Top-down 控制图法评定大葱中铅含量测定不确定评估可知,实验室利用日常质控工作中积累的质控数据即可完成测量不确定度的评定,相较于传统的 GUM 法,Top-down 控制图法避免了复杂分量的计算,其可操作性强且实用便捷^[14-15]。该方法无法对样品采集、样品储存等环节所引入的不确定度进行评定,为后续研究指明了方向。

参考文献

- [1] 黄坤, 王会霞, 范小龙, 等. 超高液相色谱—串联质谱法测定炒货中组胺含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2019, 35(8): 64-68.
- [2] 闫顺华, 叶青, 韩璠焯, 等. GC-MS/MS 法测定白酒中 3 种塑化剂含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 43-48.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059.2—2012 用蒙特卡洛法评定测量不确定度[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL027:2016 化学分析实验室内部质量控制指南—控制图的应用[S]. 北京: 中国计量出版社, 2016.
- [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. GB/T 27407—2010 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

- [6] 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. GB/T 27411—2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [7] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL022:2018 基于质控数据环境检测测量不确定度评定指南[S]. 北京: 中国计量出版社, 2018.
- [8] 杨映华. Top-down 控制图法评定天然橡胶塑性值测量不确定度[J]. 橡胶工业, 2019, 34(5): 708-711.
- [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] 金萍, 结莉, 金晓红, 等. 控制图法评定食品中菌落总数检测的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 969-972.
- [12] 陈子凡. 自上而下法评定固相酶联免疫吸附法测定食用植物油中黄曲霉素 B₁ 的不确定度[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2 226-2 230.
- [13] 李强, 杨天邦, 黄雪华, 等. 质控图法评定测量不确定度在 X 射线荧光光谱法分析领域的应用[J]. 分析仪器, 2015(4): 66-70.
- [14] 洪小棚, 王玉, 吴莉, 等. 基于蒙特卡洛法的药品 PH 测量不确定度评定[J]. 中国药学杂志, 2017, 52(8): 671-674.
- [15] 盛昆, 杨劲松, 李春香, 等. 质控图法评定测量不确定度在水泥化学分析领域的应用[J]. 建材质检研究, 2019, 9(2): 43-44.

(上接第 14 页)

- [20] WEN Chao-ting, ZHANG Ji-xian, YAO Hui, et al. Advances in renewable plant-derived protein source: The structure, physicochemical properties affected by ultrasonication[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 53: 83-98.
- [21] MA Wu-chao, WANG Jia-mei, XU Xian-bin, et al. Ultrasound treatment improved the physicochemical characteristics of cod protein and enhanced the stability of oil-in-water emulsion[J]. Food Research International, 2019, 121: 247-256.
- [22] CHEN Yin-xia, SHENG Long, GOUDA M, et al. Impact of ultrasound treatment on the foaming and physicochemical properties of egg white during cold storage[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 113: 108303.
- [23] ZHU Zhen-bao, ZHU Wei-duo, YI Jian-hua, et al. Effects of sonication on the physicochemical and functional properties of walnut protein isolate[J]. Food Research International, 2018, 106: 853-861.
- [24] 望运滔, 王营娟, 白艳红. 预处理技术改善蛋白质乳化性研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(5): 211-215.
- [25] 吴倩, 张丽芬, 陈复生. 超声波对蛋白质提取及改性影响的研究进展[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 256-259.
- [26] QIN Xin-sheng, LUO Shui-zhong, CAI Jing, et al. Trans-

- glutaminase-induced gelation properties of soy protein isolate and wheat gluten mixtures with high intensity ultrasonic pretreatment[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 31: 590-597.
- [27] SERRANO-SANDOVAL N S N, GUARDADO-FELIX D, GUTIERREZ-URIBE J A. Changes in digestibility of proteins from chickpeas (*Cicer arietinum* L.) germinated in presence of selenium and antioxidant capacity of hydrolysates[J]. Food Chemistry, 2019, 285: 290-295.
- [28] MOSER P, NICOLETTI V P, DRESCH S, et al. Functional properties of chickpea protein-pectin interfacial complex in buriti oil emulsions and spray dried microcapsules[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 107: 105929.
- [29] GLUSAC J, SIVAN I O, FISHMAN A. Transglutaminase modifies the physical stability and digestibility of chickpea protein-stabilized oil-in-water emulsions [J]. Food Chemistry, 2020, 315(15): 126301.
- [30] VERE A, VALENZUELA M, AALENZUELA M, et al. Abugoch, conformational and physicochemical properties of quinoa proteins affected by different conditions of high-intensity ultrasound treatments[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 186-196.