

辉光放电质谱仪期间核查控制图在实验室 质量控制中的应用

甘建壮¹ 马媛^{1*} 李玉萍² 杨晓滔²

(1 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106; 2 贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘要 仪器设备的期间核查是实验室管理及实验室认证认可的一项基本要求, 辉光放电质谱仪主要应用于高纯金属材料的分析, 标样研制较为困难, 使用高纯标准物质进行质量控制及期间核查的方法难以实现。对用液氮低温冷却离子源型的辉光放电质谱仪, 使用纯钽片在进行日常仪器调试信号时得到的钨元素含量数据, 用于绘制平均值-极差控制图作为实验室质量控制及期间核查的判定依据, 以此评价仪器日常工作的性能状态, 以保证检测结果的正确性和可靠性。

关键词 辉光放电质谱仪; 期间核查; 质量控制

中图分类号: O657.63; TH843 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2019)01-0067-04

Application of Control Chart During Glow Discharge Mass Spectrometry Instrument Verification in the Laboratory Quality-control System

GAN Jianzhuang¹, MA Yuan^{1*}, LI Yuping², YANG Xiaotao²

(1. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming, Yunnan 650106, China;

2. Sino-Platinum Metals Testing Technology(Yunnan)Co. Ltd., Kunming, Yunnan 650106, China)

Abstract The verification of instruments is a basic requirement in laboratory quality-control system. The technique of glow discharge mass spectrometry(GDMS) has been applied to analyze the high purity metals. The method of use certified reference material(CRM) for quality-control and verification is difficult to achieve, because of the difficulty to obtain CRM of high purity metals. In this study, the source of ion in the instrument of GDMS was cooled by liquid nitrogen, and the data of tungsten was obtained by purity tantalum. The performance of control chart was the basis of judgment for the GDMS in the laboratory quality-control system. The accuracy and reliability of measurement were guaranteed.

Keywords glow discharge mass spectrometry; verification; quality-control

收稿日期: 2018-08-24 **修回日期**: 2018-12-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305405)

作者简介: 甘建壮, 男, 工程师, 主要从事贵金属样品检测研究。E-mail: gjz@ipm.com.cn

* **通信作者**: 马媛, 女, 高级工程师, 主要从事贵金属样品检测研究。E-mail: mayuan@ipm.com.cn

本文引用格式: 甘建壮, 马媛, 李玉萍, 等. 辉光放电质谱仪期间核查控制图在实验室质量控制中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 67-70.

MA Yuan, GAN Jianzhuang, LI Yuping, et al. Application of Control Chart During Glow Discharge Mass Spectrometry Instrument Verification in the Laboratory Quality-control System[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 67-70.

前言

近年来,随着高纯材料的制备及应用需求不断增大,辉光放电质谱法在高纯材料的分析检测方面使用愈来愈广泛^[1],国内多家实验室购置了昂贵的辉光放电质谱仪,同时纳入实验室日常设备管理中。为保证设备出具数据的可靠性和准确性,必须对设备进行校准或期间核查。期间核查的目的是对测量仪器是否保持其原有校准状态而进行的确认操作,国家标准 GB/T27025—2008《检测和校准实验室能力的通用要求》和最新 CNAS-CL01-G001:2018《CNAS-CL01<检测和校准实验室能力认可准则>应用要求》中都有规定,化学分析中一些常用设备,通常是用标准物质来对设备的预期使用范围进行校准,对不需要校准的设备,实验室也应评估该设备对结果有效性和计量溯源性的影响^[2-3]。由于应用范围比较特殊,对于拥有高分辨率和极低检测限的辉光放电质谱仪来说,目前没有统一的检定和校准方法。另外,高纯材料标准物质的研制本身是一个非常困难的工作,目前能得到的辉光放电质谱法标准物质仅有国外研究机构提供的钢标样、黄铜标样等有限的几种,所以,依靠标准物质进行日常校准和送计量校准实验室进行定期检定的方法都难以做到,通常只能用保留被测件进行重复测定的期间核查方法来对仪器进行质量稳定性考察。本文对用液氮低温冷却离子源型的辉光放电质谱仪,考虑到日常都要用到纯钽片对仪器信号进行调谐,同时可以测定钽片中杂质元素铌、钨等的含量,收集数据进行分析比对,并在此基础上绘制相应的质量控制图,可作为日常监控仪器稳定性以及仪器设备期间核查的判定依据,最终目的都是为了保证检测结果数据的正确性和可靠性。

1 质量控制图

一般而言,对于正态分布,只要知道观测值总体平均值和标准偏差或方差两个特征值,数值的发布特性就确定了。检测结果的稳定性可用质量控制图来描述。控制平均值($\bar{X}$ 是控制数据的集中程度,控制级差 R 或标准偏差 S 是控制数据的差异程度,按照数理统计理论,计算后定出上下控制限。测量过程控制必须同时使用平均值与极差(测定次数小于12次)或标准偏差(测定次数大于12次)两种控制图,两种图均在控制极限之内时,测量过程才得以控制^[4-6]。

1.1 确定控制样品和检测项目

使用高纯钽片或钽棒($\omega_{Ta} \geq 99.99\%$)调试仪器信号,并检测其中 ^{93}Nb 或与基体同位素 ^{181}Ta 质量数接近的 ^{184}W 同位素的含量,由于 ^{93}Nb 、 ^{184}W 与 ^{181}Ta 的质量数接近,二者的波动在很大程度上能反映仪器的工作状态,因此可以依据 ^{93}Nb 或 ^{184}W 的测定结果分析仪器各项参数的稳定情况,考虑 ^{93}Nb 在所准备的高纯钽片或钽棒中的含量与 ^{184}W 相比过低,因此选用 ^{184}W 进行日常质量控制。

1.2 采集数据频率及质控图类型选择

每次测定样品前,先测定高纯钽片一次,当累计到5次记为一组,5组共收集测定数据25次。用每5组的统计数据绘制平均值-极差质控图并分析。

1.3 绘制图形及分析结果

用收集的数据绘制质控图,分析测量过程是否在控制状态,如果有控制限以外的数据,调出当天的仪器测定条件进行数据分析并查找原因,查找每一个参数的影响可能性,改进测定方法或调整测定条件,并重新测定收集数据和绘制质控图。

2 实验部分

2.1 主要仪器及材料

ASTRUM 辉光放电质谱仪(英国 NU 仪器公司)。

纯钽片或钽棒($\omega_{Ta} \geq 99.99\%$)。

高纯氩气(体积分数大于99.995%),液氮($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

2.2 仪器工作参数

将仪器参数调节至表1所示的值时,此时钽基体同位素 ^{181}Ta 的信号强度即法拉第电流值达到最大($8 \times 10^{-10} \sim 1.2 \times 10^{-9}$ 之间的峰值)。

表 1 辉光放电质谱仪工作参数

Table 1 Operation parameters of glow discharge mass spectrometer	
参数	数值
放电电流/ mA	2.00
放电电压/ V	900~1 100
放电气体流速/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	200~600
离子源正极电压/ V	6 000
离子提取电压/ V	4 600
垂直方向源电压/ V	68
水平方向源电压/ V	-20
电子倍增器电压/ V	2 150
源狭缝位置	53
接收器狭缝位置	223
放电池温度/ $^{\circ}\text{C}$	-170

2.3 实验方法

将辉光放电质谱仪的放电池用液氮冷却至-170℃后,将纯钽片或钽棒置于样品架上,推入真空放电池中,开始辉光放电,调节仪器各项放电参数至仪器工作最佳状态,编辑测定方法,测定钽片中的¹²C、¹⁴N、¹⁶O、⁹³Nb、¹⁸⁰Ta、¹⁸¹Ta、¹⁸⁴W 等元素同位素含量,收集其与¹⁸¹Ta 质量数接近的¹⁸⁴W 的测定数据进行统计分析,绘制质量控制图。

3 结果与讨论

3.1 绘制质控图

每次测定日常高纯金属样品前,先测定高纯钽片或钽棒一次,以每组 5 次计,即测定次数 n 为 5 次,以 5 组为一个质控周期,即测定组数为 5 组。5 组共收集测定数据 25 次。对组内平均值、组内极差值、总平均值、平均极差进行计算,再根据国际标准 ISO8258 的“舒沃特控制图”中控制极限的算法以及查阅相关表格得到计算控制基线的系数,进一步计算得到控制图的中心线(CL)、控制上限(UCL)、控制下限(LCL)。就可以在 Excel 中绘制出¹⁸⁴W 含量的平均值控制图和极差控制图(图 1、图 2、表 2)。

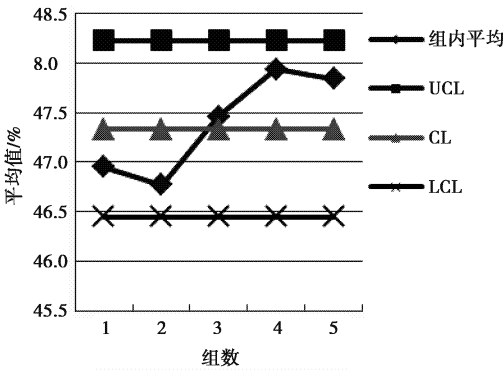


图 1 ¹⁸⁴W 含量的平均值控制图

Figure 1 Average value control chart of ¹⁸⁴W.

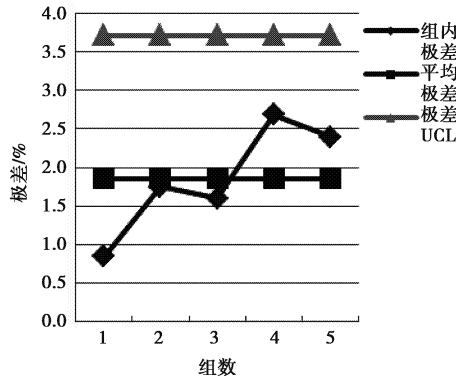


图 2 ¹⁸⁴W 含量的极差控制

Figure 2 Range control chart of ¹⁸⁴W.

表 2 ¹⁸⁴W 的测定结果

Table 2 Determination of ¹⁸⁴W / (μg · g⁻¹)

次数	组数				
	1	2	3	4	5
1	47.401	46.891	47.407	47.284	48.706
2	46.823	46.315	47.198	48.693	46.310
3	47.186	46.052	48.469	49.018	48.621
4	46.561	47.717	47.339	48.337	47.827
5	46.798	46.875	46.874	46.338	47.723
组内平均	46.954	46.770	47.457	47.934	47.837
组内极差	0.840	1.749	1.595	2.680	2.396
总平均值	47.332	47.332	47.332	47.332	47.332
平均极差	1.852	1.852	1.852	1.852	1.852
UCL	48.226	48.226	48.226	48.226	48.226
CL	47.332	47.332	47.332	47.332	47.332
LCL	46.449	46.449	46.449	46.449	46.449
极差 UCL	3.711	3.711	3.711	3.711	3.711
极差 LCL	0	0	0	0	0

3.2 评价结果

由图 1 和图 2 可见,本控制周期内的高纯钽中¹⁸⁴W 含量测定数据处于统计控制状态。这表明在此核查期间,辉光放电质谱仪的工作状态处于相对稳定的范围内,仪器期间核查结果满意。

如果¹⁸⁴W 含量的测定值不在质控图的控制限以内,期间核查结果不满意,说明仪器的工作参数发生改变,导致测定值发生偏离,应该停止样品的测定工作,实施纠正措施,认真查找原因,包括仪器各项指标是否正常、人员操作正确与否、设施环境是否满足要求、辅助设备工作状态检查等各项工作,直至找出影响结果的原因,采取纠正措施,重新测定高纯钽,收集¹⁸⁴W 含量数据并绘制新的质控图。由此及时发现的仪器波动,可以降低仪器状态发生异常变化造成的量值失准给检测结果可靠性带来的风险,保证了检测结果数据的正确性和可靠性,达到仪器设备期间核查的最终目的。

4 结论

对用液氮低温冷却离子源型的辉光放电质谱仪,考虑到日常都要用到纯钽片对仪器信号进行调谐,编辑方法同时可以测定钽片中杂质元素铌、钨等的含量,收集数据进行分析比对,并在此基础上绘制相应的质量控制图,可作为日常监控仪器稳定性以及仪器设备期间核查的判定依据。

参考文献

[1]赵墨田,曹永明,陈刚,等. 无机质谱概论[M]. 北京:化学工业出版社,2006:22-53.

- [2]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.检测和校准实验室能力的通用要求 GB/T27025—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [3]范洪志,马江峰,赖平.关于期间核查的几点认识[J].计量技术(Measurement Technique),2017(5):68-70.
- [4]国家质量技术监督局.常规控制图 GB/T 4091—2001 [S].北京:中国标准出版社,2001.

- [5]畅小军,毕经亮,刘颂,等.控制图在火花源原子发射光谱仪期间核查中的应用[J].冶金分析(Metallurgical Analysis),2015,35(12):77-81.
- [6]聂蕾,陈水廷.控制图在检测实验室设备期间核查中的应用[J].化学分析计量(Chemical Analysis and Meterage),2013,22(4):83-86.

2019 年《中国无机分析化学》征稿征订启事

● 技术交流的平台 ● 无机分析的阵地
● 企业联系的桥梁 ● 同行朋友的纽带

《中国无机分析化学》是由北京矿冶科技集团主办的无机分析化学专业性学(技)术期刊。本刊包括有毒有害物质分析(专栏)、岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》是美国“CA 千种列表”中我国化学化工类核心期刊,部分文章被 SCI 收录,美国《史蒂芬斯全文数据库》(EBSCOhost)、日本《科学技术文献速报》(CBST, JICST)、日本《科学技术振兴机构(中国)文献数据库》(JSTChina)、美国《乌利希国际期刊指南》、《中文科技期刊数据库》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国科学引文数据库》刊源,中国期刊网入网期刊,《中国学术期刊》(光盘版)入编期刊。

《中国无机分析化学》一直秉承“读者第一,作者至上,以人为本,以质为根”的办刊理念,全方位为中国无机分析化学工作者服务,促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行,双月刊,大 16 开,单价 20.00 元,全年 120.00 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

国内邮发代号:80-377

国内统一连续出版物号:CN 11-6005/O6

国外发行代号:Q9045

国际标准连续出版物号:ISSN 2095-1035

CODEN:ZWFHAZ

京西工商广字第 0425 号

★ 欢迎投稿 欢迎订阅 广告洽谈 精诚合作

电话:010-63299759

传真:010-63299754

E-mail: zgwjfxhx@163.com

邮政编码:100160

地址:北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 1406

投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>