

·技术方法·

不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用

朱家平¹, 王亚平², 刘建坤¹, 王苏明², 许春雪²

ZHU Jia-ping¹, WANG Ya-ping², LIU Jian-kun¹, WANG Su-ming², XU Chun-xue²

1. 中国地质调查局南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016;

2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037

1. *Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China;*

2. *National Research Center of Geo-analysis, Beijing 100037*

摘要:提出了一个较为新颖的化学测量中的数据处理的模型——不确定度连续传递模型,并就此模型在应用上与以往的一些数据处理方法进行了比较。在不确定度计算、方法检出限计算、相对偏差允许限计算、实验室之间测量数据比对考核等方面均取得了满意的结果。

关键词:不确定度;方法检出限;数学模型

中图分类号:P599

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2009)10-1481-05

Zhu J P, Wang Y P, Liu J K, Wang S M, Xu C X. Continuous Propagation Model of uncertainty and its application in chemical measurement. *Geological Bulletin of China*, 2009, 28(10):1481-1485

Abstract: In this paper, Continuous Propagation Model of uncertainty, a new data processing model was introduced, and several application comparisons to other data processing methods are made. Encouraging results have been obtained from following aspects: calculation of uncertainty, method detection limit, allowable limits of relative error and lab-to-lab result validation.

Key words: uncertainty; method detection limit; mathematic model

测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征。近年来,随着社会的发展,经济全球化趋势加快,测量不确定度评定与表示方法的统一已成为国际科技交流和贸易中一项很重要的指标。2000年,国际标准化组织在其修订的《校准和检测实验室能力的通用要求》(ISO17025)中明确提出:实验室的每个证书或报告,必须包含有关校准和测试结果不确定度评定的说明。测量结果的可用性在很大程度上取决于其不确定度的大小。所以,测量结果必须附有不确定度说明才是完整且有意义的。

随着国际社会对不确定度的越来越重视,近几年中国也开始开展这项工作。2002年,国家认可委员会明确提出:“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”“检

测报告必须提供测量结果的不确定度”。从2000年开始,国内就有不少实验室开始开展这项工作,有不少文章陆续发表^[1-7]。统观这些文章,发现它们基本上都是在“依葫芦画瓢”——简单地把A类和B类不确定度的分析方法搬到自己所从事的检测方法上。而在标准曲线拟合这一影响数据传递的关键步骤上,多多少少都存在一些问题,表现为概念模糊、标准不一或根本没有标准。为此,本文专门就这一问题进行了研究,试图找出一个较为合理的标准曲线拟合时的不确定度计算方法。

1 问题的提出

1.1 不确定度^[8]

对于一次完整的化学测量过程,基本上可以表

收稿日期:2009-05-22;修订日期:2009-07-24

科技项目:2008年公益性行业科研专项资金项目(编号:200811133)资助

作者简介:朱家平(1960-),男,研究员,从事同位素地球化学研究。E-mail:tsu@vip.sina.com

述为下面5步。

(1)根据测试目的,选定适合的测试方法。

(2)根据样品含量的大致范围,配制相应的校准曲线。

(3)对样品进行前处理,尽可能将待测目标物转换成适合测量的形式(或试液)。

(4)对处理后的样品进行测量,并根据校准曲线求得待测目标物的含量。

(5)分析测试过程中所涉及的所有A类和B类不确定度,利用不确定度计算公式计算合成标准不确定度再乘以扩展因子,从而给出给定置信范围的该测试结果的不确定度。

分析这一过程,可以发现以下几个问题。

(1)绝大部分影响不确定度的因素在实际测试样品前就产生了。仅就校准过程而言,包括标准物质本身的不确定度、校准曲线的配制过程、校准过程、拟合过程等。

(2)实际上,样品测试时的响应值的不确定度也可以用校准曲线中相应的点的不确定度来代替(可用校准曲线在标定过程中各个点的响应值的不确定度用插入法算得)。

(3)目前各实验室用以拟合校准曲线的方法均为简单回归,忽略了校准曲线中的各个点本身的不确定度对拟合曲线的影响。造成的结果是在检出限附近所给出的不确定度往往比实际的要好。许多实验室在检出限附近测得的值达不了标也是这个原因。

1.2 方法检出限

检出限的特殊意义在于可以对一个给定的分析方法在低浓度水平的检测能力进行准确的评估。

半个世纪以来,人们在概念上都较为统一地接受了有关检出限的定义,但在如何正确或更准确地估算检出限的问题上,国际分析界一直存有争议^[9]。经检索,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)、国际标准化组织(ISO)、国际临床化学联合会(IFCC)、世界卫生组织(WHO)、生物学标准化专家委员会、美国国家临床实验室标准委员会(NCCLS)、美国的EPA、日本的JIS、欧盟等,根据各自专业领域的实际情况,对检出限、测定限(定量限)、检测限等都作了相应的定义与规定,但都不完全相同。

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)1997年通过、1998年发表的《分析术语纲要》(IUPAC Com-

pendium of Analytical Nomenclature)中规定了检出限及其计算方法。这也是目前被普遍采用的。

可以看到:在方法检出限的问题上,其基本概念是一致的。即方法检出限是指一个给定的分析方法,能以可靠的合理的置信水平检出被测元素的最小浓度或量。分歧在于方法检出限如何直接进行测量和计算,目前尚无统一的规定。

1.3 重复分析的允许限

重复分析结果的相对偏差允许限一直以来都被作为判定重复分析数据是否可接受的主要指标之一。如此重要的一个指标,一直以来却没有给出一个准确无误的标准,有时只能靠一个统计加经验的公式来设定重复分析结果的相对偏差允许限。例如地矿行业标准《DZ/T 0130.3-2006》中用了 $Y_c=C \times (14.37\bar{X}^{-0.1263}-7.659)$ (式中 Y_c 和后文中的 Y 为相对偏差允许限; C 为系数,一般为1; X 为测定值),《DZ/T 0130.6-2006》中则用了 $Y=C \times 11 \times X^{-0.28}$ 。这些公式显然对各种矿种、各种组分、各种含量不能完全适宜。

1.4 实验室之间数据比对的Z比分数

实验室比对或能力验证常采用稳健Z比分数法。稳健Z比分数是评价实验室测试能力的技术参数,计算公式如下:

$$Z = \frac{(X - \text{中位值})}{\text{标准 } IQR}$$

式中: Z 为稳健Z比分数; X 为实验室报出的结果;中位值为各实验室报出结果的中位值;标准IQR为标准四分位间距(IQR)。标准IQR是一个结果变异性的量度,它等于四分位间距乘以0.7413,相当于一个标准偏差。四分位间距是低四分位数值和高四分位数值之差。低四分位数值(Q_1)是指有1/4的结果低于该值,而高四分位数值(Q_3)是指有1/4的结果高于该值。因此, $IQR=Q_3-Q_1$,标准 $IQR=IQR \times 0.7413$;当采用分割水平样品(样品对)设计能力验证计划时,将计算2个Z比分数:实验室间Z比分数(ZB)和实验室内Z比分数(ZW)。

假设样品对是A和B两个样品,结果对的标准化和为S,标准化差为D,则

$$S = \frac{(A+B)}{\sqrt{2}} \quad (A, B \text{ 分别为 } A, B \text{ 两个样品的测量值})$$

$$D = (A-B)/\sqrt{2} \quad (A \text{ 样的中位值} > B \text{ 样的中位值})$$

$$\text{或 } D = (B-A)/\sqrt{2} \quad (A \text{ 样的中位值} < B \text{ 样的中位值})$$

在能力验证计划中,通过计算每一个参加实验

分别为 x 和 y 的加权平均值; α_i 为便于方程表述而设置的一个过渡变量; γ_i 为 x_i, y_i 的误差相关系数; S 为拟合直线的误差平方和; σ_a, σ_b 分别为截距和斜率的标准差; y_c 为对未知样品测定 N 次所得的响应值的平均值, 相应的未知样品的含量 $x_c = \frac{y_c - A}{B}$; N 为对未知样品测定的次数; X_i, Y_i 为 x_i, y_i 调整到最佳直线的调整值; u_i 为标准样品的含量差; v_i 为标准样品的响应值差; σ_{x_c} 与下文所说的不确定度连续传递模型中的 dx_c 一样, 是指由拟合曲线的过程所带来的标准不确定度。

2.2 不确定度连续传递模型

从上面的讨论中可以发现: 在双误差拟合时, 在标准曲线配制时就需要将各点的误差分析清楚。这就给了我们一个提示, 事实上, 在制定标准方法时就可以给出该方法的不同测量区间的不确定度的预估值。其具体的不确定度计算模型可以分下面4步:

(1) 对所配的标准曲线的各个点用 A 或 B 类方法进行不确定度的综合评定, 给出每个点的标准不确定度(即 $x_i \pm dx_i$)。

(2) 对所配的标准曲线的各个点的响应值进行多次测定, 得出各点响应值的平均值及该平均值的标准不确定度(即 $y_i \pm dy_i$)。

(3) 用上面提出的双误差拟合方法进行线性拟合, 得出由 x, y 的相对误差为权重而拟合的双误差拟合方程: $y = a + bx$ 和该拟合方程所得出的任一测量点(y_c)对应的 x_c, dx_c 。

(4) 对于一次实际测量, 其标准不确定度的估计值可由下式计算:

$$dx = \sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2} \times x_c \quad (8)$$

式中: $x_i = x_c; y_i = y_c; dx_i$ 为用插入法算得的 x_c 处的标准不确定度; dy_i 为用插入法算得的 y_c 处的标准不确定度; dy_i 也可以是 y_c 多次测量后的平均值的标准不确定度。若扩展因子为 k , 则结果为: $x_c \pm k \cdot dx$ 。

以上4步的数学模型有个特点, 就是保持了不确定度的连续传递, 较好地体现了不确定度作为检测数据的基本属性的这一特点。因此, 我们将其称之为不确定度连续传递模型。

对于一个实际的测量, 这一不确定度的预估值已经涵盖了大部分不确定度的影响因素, 接下来只须加入样品制备及测定过程中的一些用 B 类方法

计算出的不确定度就可以了。实践证明, 大部分情况下样品制备过程中的 B 类不确定度之和要远远低于我们给出的不确定度预估值。因此, 这一不确定度预估值的计算模型完全可以应用于标准方法的制定。

3 应用与讨论

3.1 方法检出限

在方法检出限的问题上, 大家的基本概念是一致的。即方法检出限是指一个给定的分析方法, 能以可靠的合理的置信水平检出被测元素的最小浓度或量。分歧是对方法检出限如何直接进行测量和计算。我们现在对于一个给定的分析方法已经能给出其不确定度预估值, 因此, 反过来, 给定一个合理的置信水平就可以利用这一不确定度预估值的计算模型来找出该方法的检出限。如当把检出限定为 30% 的允差时, 可以利用标准曲线公式和这一计算模型来计算不同 y 值时的 x 值和 dx 值, 取扩展因子 2, 然后找到其相对差为 30% 的点。

我们已将上述方法编了程序, 利用计算机很容易对已有的标准曲线进行分析。通过对大量标准曲线的分析发现, 利用这一模型还能发现更多的以往不曾注意的问题: ①在检出限附近, 其误差的主要来源是回归残差。这一点在用双误差拟合时尤为明显。②实际上标准曲线(包括其各项误差值)一旦确定, 相应的检出限也就定了。标准曲线的任何一点变化(包括去掉一个离群点等)都将影响该方法的检出限。这也正是以往对方法检出限如何直接进行测量和计算产生分歧的原因。

3.2 重复分析允许差与 Z 比分数

这是 2 个检验实验室检测能力的重要指标。在重复分析允许差的设定方面, 长期以来一直没有一个好的办法, 只能用经验公式的替代。用经验公式的不合理性很明显, 它忽略了不同方法之间的差异, 而且在标准曲线的两端会变得更为离谱。Z 比分数方法的问题前面已经谈到。解决这些问题的根源就是要知道对于一个给定的方法, 其任一测定值的 95% 的置信区间。通过上面的讨论可知, 利用不确定度连续传递模型是能做到这一点的, 这样问题也就迎刃而解了。

3.3 实例

以国内某实验室利用 ICP-MS 法测定自来水中 B 含量所得的一组数据为例, 当测得样品值为

表 1 国内某实验室利用 ICP-MS 法测定自来水中 B 含量的一组数据^[10]

Table 1 A group of data on B content analysis in tap water using ICP-MS method by one domestic laboratory

原始数据					用原始数据的 Y 值作为 测定值的回归结果		与重复分析允许差比较 (C=1)		
x	dx	y	dy	r	X 值	回归残差	总不确定度	相对差/%	$C \times 11.0 \times X^{0.28}$
1.28	0.02	102.0	14.04	0.9	1.26	0.109	0.41	32.54	10.31
4.64	0.05	400.1	20.14	0.9	4.63	0.076	0.50	10.80	7.16
18.4	0.20	1629	105.0	0.9	18.50	0.076	2.42	13.08	4.86
45.8	0.50	4039	322.2	0.9	45.71	0.076	7.36	16.10	3.44
377	4.00	33379	1903	0.9	377.0	0.074	43.72	11.60	2.09

注:为便于比较,Y 测定值就用了原始数据的 Y 值;总不确定度为 95%置信度;单位: $\mu\text{g/L}$

4039 时,利用上面的不确定度计算模型可预估其标准差:

$$U = \left[\left(\frac{0.076}{45.71} \right)^2 + \left(\frac{322.17}{4039} \right)^2 + \left(\frac{0.50}{45.71} \right)^2 \right]^{1/2} \times 45.71 = 3.68$$

式中数据就是表 1 中的黑体数据;若扩展因子取 2,则结果的 95% 置信区间为 45.71 ± 7.36 (不确定度预估值)。

同样,如果将置信区间定为 95%,方法检出限的允许差定为 30%,利用上面的不确定度计算模型反过来计算,可以得到该方法的检出限为 $1.37 \pm 30\%$ 。

提供以上数据的作者利用以上数据按原来的方法计算了一个实测数据的不确定度,实测数据 $y \pm dy$ 为 5422 ± 382 ,计算结果为 61.3 ± 5.2 (未乘扩展因子)。而笔者利用不确定度连续传递模型计算的结果为 61.3 ± 4.5 (未乘扩展因子)。

表 1 右边的部分是地矿行业关于重复分析允许差的判定标准,它是用了一个经验公式来判定的,从表中数据可以很容易看出,本文所提供的方法是更为合理的。

4 结论

(1) 本文提出的不确定度连续传递模型,可以用于计算校准曲线的不确定度。

(2) 将此模型用于不确定度计算、方法检出限计算、相对偏差允许限计算、实验室之间测量数据的比对考核等方面,均取得了比较满意的结果。

(3) “不确定度连续传递模型”可以使以往繁琐

而复杂的不确定度计算变得简单而明了,对今后不确定度政策的推广与应用会起到一个积极的作用。

致谢:感谢国家标准委员会方向研究员,中国计量科学研究院李红梅研究员,国家标准研究院于震凡、胡雄伟研究员,长江大学路远发研究员给予的帮助。

参考文献

- [1] 王东平,徐立明,姜莉,等.电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)的测量不确定度[J].检验检疫科学,2000,10(5):1-4.
- [2] 秦琛.离子色谱法测定标样中硫酸根含量的测量不确定度评定[J].污染防治技术,2005,18(5):56-58.
- [3] 陈爱平,王焯,王苏明.X 射线荧光光谱法测定土壤样品中氯的不确定度评定[J].岩矿测试,2006,25(3):270-275.
- [4] 蔡玉曼.硅钼蓝分光光度法测定钛铁矿中二氧化硅不确定度评定[J].岩矿测试,2008,27(4):123-126.
- [5] 魏明献.ICP-AES 法测定氧化铝中氧化钠含量的不确定度评定[J].分析仪器,2009,(1):56-59.
- [6] 闫惠珍,刘静怡,林少彬.用原子吸收光谱法测定水中铁的不确定度评定[J].中国卫生检验杂志,2009,19(1):218-219.
- [7] 李贵友,石晓爽.全相气相色谱法测定溶剂型木器涂料中苯-甲苯-二甲苯的不确定度分析[J].计量与测试技术,2009,36(1):60-63.
- [8] 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[S].北京:中国计量出版社,2006.
- [9] "THE BEST ISOCHRON" EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS 2. NORTH-HOLLAND PUBL. COMP., AMSTERDAM Derek YORK, 1967:479-482.
- [10] 李金英,姚继军.分析测量不确定度的评定表达与实践[J].岩矿测试,2001,20(2):152-156.