

光谱分析中测量不确定度的计算

胡雯艳, 洪红

(广州市食品工业卫生检测所, 广东广州 510410)

摘要: 光谱分析的测定值回归方程包含测定的不确定度来源, 采用方差分析计算合成不确定度时, 标准曲线的斜率和截距为非独立因子, 应加入两者组合的标准不确定度。经数学推导将合成不确定度的偏微分计算演变为函数计算。包含因子采用欧洲通用常数, 适合我国高新仪器应用现状。

关键词: 光谱分析; 测量不确定度; 计算

文章编号: 1673-9078(2012)6-725-727

Estimation of Uncertainty in Spectrometry Measurements

HU Wen-yan, HONG Hong

(Guangzhou Institute of Food Industry Hygiene Inspection, Guangzhou 510410, China)

Abstract: The factors in regression equation of measurement compose the sources of measurement uncertainty. The combined uncertainty and its components should be expressed in the form of standard uncertainty, using slope and intercept of the calibration equation as the independent parameters. Convenient function calculation is performed from partial derivative one by means of mathematical treatment. Coverage factor in expanded uncertainty, the commonly-used one in Europe, was adapt, which was suitable for the excellent instrument situation in China.

Key words: spectrometry; measurement uncertainty; estimation

食品中被测组分含量的测定结果是一个出现概率不同的数值集合, 其概率分布遵循正态率, 测定值是其中概率最大的数值, 它的发散程度即集合的范围, 由测量不确定度作出定量表示。检测实验室应有能力对测定值评定不确定度^[1], 并在以下 6 种情况下提供在检验报告上: (1)、确定检测结果最终有效性, 包括仲裁测定、司法测定等; (2)、客户要求, 包括生产者、管理者或其它检测部门对测定值的要求; (3)、测定方法要求, 尤其在测定方法规定的仪器因不同产地、生产厂商具有较大灵敏度和精密度差异时, 或针对的不同食品有较大的干扰差异时; (4)、检测结果在临界值附件, 可能影响判定, 而这种判定至关重要时; (5)、采用非标方法, 对其准确度评价时; (6)、制定方法标准时所作测定结果发散程度评价。

测量不确定度定义由国际标准化组织 (ISO) 于 1993 年首先明确为表征合理地赋予测量值分散性, 与测量值相联系的参数^[2], 综合和统一了各国已建立的观念和应用实践。此后, 联合国食品法典委员会确定该参数为测量标准差或其倍数, 或一定概率下的置信区间^[3], 不确定度的评定可采用实验统计法, 即 A 类评定; 或不通过实验, 直接以商品特征值或经验值评定, 即 B 类评定。通过这两类评定获得标准不确定度,

收稿日期: 2012-03-21

进而用方差分析求得合成不确定度, 用包含因子计算扩展不确定度。由欲检食品抽取实验室样品时被测组分的非均质性对测量不确定度的贡献, 可用多次抽取的实验室样品中测定标准差作为抽样标准不确定度^[4]。实验室样品通过均质、缩分制备分析部分, 由样品基质和被测组分的理化和生物特性致使样品制备对测量不确定度的贡献, 可用多个分析部分的测定标准差作为制样标准不确定度^[5]。

分析部分的测量不确定度计算程序包括标准不确定度、合成不确定度和扩展不确定度三部分。不确定度来源是这三部分计算的前提, 应不遗漏、不重复, 但次要的来源可忽略不计。从事检测而非制定标准的测量不确定度来源包括样品处理、试剂、量具计量、仪器检定、分析步骤、数据处理 (修约等) 和结果表述 (置信概率等)。对于均质程度高, 且被测组分的理化和生物特性相对独立的样品, 样品处理可忽略不计。

1 标准不确定度计算

测定标准差 S 由下式给出:

$$S = \left[\sum (A_i - A_a)^2 / (n-1) \right]^{0.5} \dots \dots \dots (1)$$

式中: A_i -第 i 次测定的吸光度; A_a -测定的平均吸光度;

n-测定次数。

依据测定值概率遵循正态分布律, 因此, 测定的

标准不确定度 u 由下式给出^[6]:

$$u_s = S/(n)^{0.5} \dots\dots\dots (2)$$

光谱测定的标准溶液所具有的标准不确定度, 可由计量部门给出。否则, 由其纯度 p 按下式计算^[7]:

$$u_s = (1-p)/t \dots\dots\dots (3)$$

式中: t -测定次数无穷大及 0.95 置信度时学生分布 t 值, 1.960。

2 合成不确定度计算

方差分析计算各个独立的标准不确定度, 可由下式给出:

$$u_c = (\sum u_{si}^2)^{0.5} \dots\dots\dots (4)$$

当测定值由回归方程计算, 其中各参数包含测定过程中各个不确定度来源时, 测定值 C 计算式如下:

$$C = (A-b)/a - C_b \dots\dots\dots (5)$$

式中: A -测定吸光度; a -标准曲线斜率; b -标准曲线截距; C_b 空白样测定值。

由 i 个 ($i=1$ 至 $N-1$) 及 j 个 ($j=i-1$ 至 N) 来源的合成不确定度 $u_c^2 (y)$ 计算可由下式给出^[7]:

$$u_c^2 = \sum (\delta f / \delta X_i)^2 u^2 (X_i) + 2 \sum \sum (\delta f / \delta X_i) (\delta f / \delta X_j) u (X_i, X_j) \dots\dots\dots (6)$$

其中: $u (X_i)$ -第 i 个来源 X_i 的标准不确定度; $(\delta f / \delta X_i)$ 第 i 个来源 X_i 的偏微分, 作为其标准不确定度的灵敏度; $(\delta f / \delta X_j)$ 第 j 个来源 X_j 的偏微分, 作为其标准不确定度的灵敏度; $u (X_i, X_j)$ -第 i 个来源 X_i 和第 j 个来源 X_j 组合的标准不确定度 (两者并非独立); $(\delta f / \delta X_i) (\delta f / \delta X_j)$ -第 i 个来源和第 j 个来源组合标准不确定度的灵敏度。

当 $f(X_i)$ 为线性方程, 且 $u(X_i) \ll X_i$ 则 $\delta f / \delta X_i \approx [f(X_i+u_i) - f(X_i)] / u (X_i)$ ^[7],

由此可知:
 $(\delta f / \delta X_i) u (X_i) \approx f(X_i+u_i) - f(X_i) \dots\dots\dots (7)$

同理, $(\delta f / \delta X_i) (\delta f / \delta X_j) \approx [f(X_i+u_i) - f(X_i)] [f(X_j+u_j) - f(X_j)] r(i, j) / u (X_i, X_j)$,

式中: $r(i, j)$ -第 i 和 j 来源的相关系数。

由此可知:
 $(\delta f / \delta X_i) (\delta f / \delta X_j) u (X_i, X_j) \approx [f(X_i+u_i) - f(X_i)] [f(X_j+u_j) - f(X_j)] r(i, j) \dots\dots\dots (8)$

将式 (7) 和式 (8) 代入式 (6), 可知:

$$u_c^2 \approx \sum [f(X_i+u_i) - f(X_i)]^2 + 2 \sum \sum [f(X_i+u_i) - f(X_i)] [f(X_j+u_j) - f(X_j)] r(i, j) \dots\dots\dots (9)$$

因此, 在光谱分析中合成不确定度由式 (6) 的偏微分计算改变为式 (9) 的函数计算。由式 (5) 可知测定值函数有 4 个自变量, 即吸光度 A 、斜率 a 、截距 b 、空白样测定值 C_b , 它们包含了所有测量不确定度来源。这 4 个自变量中唯有斜率 a 和截距 b 是相互

依赖的, 其它均为独立自变量。因此, 合成不确定度的函数计算通式在光谱分析中应用为如下:

$$u_c^2 = \sum [f(X_i+u_i) - f(X_i)]^2 + 2 [f(a+u_a) - f(a)] [f(b+u_b) - f(b)] r(a, b) \dots\dots\dots (10)$$

其中: f -试液测定值方程, 即 $C = (A-s)/a - C_b$; X_i -试液测定的第 i 个来源, 包括吸光度 A 、斜率 a 、截距 b 、空白 C_b ; $r(a, b)$ -斜率 a 和截距 b 相关系数, 由下式给出^[7]:

$$r(a, b) = -C a u_a / u_b \dots\dots\dots (11)$$

其中: C_a -测定平均值。

3 扩展不确定度计算

扩展不确定度由下式给出:

$$U_c = k u_c \dots\dots\dots (12)$$

其中: k -包含因子, 取值 2^[8-9], 或自由度小于 20 时采取 95% 概率的学生分布 t 值^[4]。

光谱分析测定值概率遵循正态分布律, 但平行测定次数有限, 因此采取 t 值计算会偏高。ISO 建议 k 取值 2~3。随着分析技术的提高和分析仪器的改进, 欧洲及美国取值 2, 已得到普遍承认。

4 结论

4.1 光谱分析标准不确定度的 4 个来源, 即吸光度、斜率、截距和空白, 包含了光谱分析中各个实验来源。实验和计算表明, 吸光度的标准不确定度除了光谱仪因素 (原子化程度、管道残留、光电倍增管疲劳程度等)、量具误差外, 还与标准曲线等精密度程度、测定液吸光度与标准曲线的平均吸光度 A_a 之差有关。当标准曲线由不少于 6 个标准溶液组成标准系列, 且各标准溶液浓度为等差级数递增减, 则吸光度的标准不确定度小, 反之则大。当测定浓度落于标准曲线中段, 即测定液吸光度与标准曲线平均吸光度 A_a 差值小, 则吸光度的标准不确定度小, 反之则大。

4.2 标准不确定度的大小取决于标准曲线的标准差。当标准曲线线性不佳, 标准差过大时, 不确定度就大, 以至于仪器测定结果置信度下降而无法使用。因此, 在计算不确定度前首先应检查标准曲线线性。在线性不佳的情况下, 计算的标准不确定度, 乃至扩展不确定度是无法用于检验报告, 不能用于实践。

4.3 本文计算的是测量不确定度, 适用于实验室接受送样, 分析结果仅对来样负责。当实验室不是接受样品, 而是负责采集样品, 从中随机抽出实验室样品, 再缩分成分析部分, 分析结果对产品负责。则需考虑随机抽样不确定度 u_s ^[10] 和制样不确定度 u_p 。由于随机抽样、制样和分析是 3 个独立的不确定度来源, 因此采用方差分析。即合成不确定度计算为 $(u_s^2 + u_p^2 + u_c^2)^{0.5}$, 其中制样在实验室中应用均质、粉碎和缩分技术

完成,被测组分均质程度远高于随机抽样, $u_p \ll u_s$ 因此,合成不确定度可近似计算为 $(u_s^2 + u_c^2)^{0.5}$, 然后计算扩展不确定度。

4.4 A类和B类评定标准不确定度时所用的统计法取决于参数的分布律,主要有以下几种^[6]:

(1) 矩形分布律(rectangular distribution): 呈无置信水平、无规律分布的极大值。例如量具(A级或B级)的允差,其不确定度 $u(x) = S/(3)^{0.5}$ 。绝大多数B类评定均采用矩形分布律。

(2) 三角形分布律(triangular distribution): 呈三角形或对称分布的极大值。例如,随机抽样不确定度 $u(x) = S/(6)^{0.5}$ 。

(3) 正态分布律(normal distribution): 呈正态分布。例如,具随机误差的平行测定。采取95%或99.7%置信区间,则标准不确定度分别除以2和3。

参考文献

- [1] 中国实验室国家认可委员会,CNAL/AR11:2002《测量不确定度政策》
- [2] ISO, International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, 1993, 2nd Edition

- [3] CAC/GL 54-2004, Guidelines on Measurement Uncertainty
- [4] Ambrus A, Soboleva E. Contribution of Sampling to The Variability of Residue Data, JAOAC, 2004, 87: 1368-1379
- [5] CAC/GL 40-1993, Rev.1-2003, Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis
- [6] M Furoutan. Protocol for Calculation of Measurement Uncertainty in Analytical Chemistry, 2005
- [7] Lu Yang and Scott Willie, Uncertainty Calculation in Analytical Chemistry, Chemical Metrology, INMS, NRCC, February, 2001
- [8] EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements 2nd ed., EURACHEM Secretariat, BAM, Berlin, 2000
- [9] The First International Proficiency Testing Conference, Nordtest Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty Based on Quality Control and Method Validation, Sinaia, Romania, Oct.11-13, 2007, 28
- [10] EURACHEM/EUROLAB/CITAC/NORDTEST Guide "Estimation of Measurement Uncertainty arising from Sampling", 2007