#工作经验#

化学检测实验室线性最小二乘法校准的不确定度评定

宋妲音, 徐建平

(上海市浦东新区环境监测站, 上海　201200)

中图分类号: O2411 5　　文献标识码: C　　文章编号: 1006- 2009(2003)06- 0032- 02

化学检测中的相对测量、分析方法或分析仪器通常是通过观察被分析物不同浓度 x 的响应值 y 来表征的。在大多数情况下, 被认为是线性关系(限于直线线性段), 即

$$y = a + bx \tag{1}$$

利用该线性关系, 根据样品中被分析物产生的响应值 y_{obs}, 由下式得出其浓度 x_{pred}:

$$x_{pred} = (y_{obs} - a)/b$$

一般通过一组 n(≥5) 数值(x_i, y_i) 的加权或不加权最小二乘法回归来确定截距 a 和斜率 b。

1　主要不确定度来源

(1) 测量 y 时的随机变化, 既影响标准响应值, 又影响被测量的响应值 y_{obs};

(2) 导致标准赋值 x_i 误差的随机效应;

(3) x_i 和 y_i 可能受恒定的未知偏移的影响, 如连续稀释标准储备液产生的偏移;

(4) 线性假设未必有效, 如环境变化使线性变窄。

在正常操作中不确定度来源最显著得是 y 的随机变化, 今主要讨论这种来源不确定度的评定方法。

2　主要的几种不确定度评定方法

211　化学分析中不确定度评估指南中的方法[1]

$$u(x_{pred}) = \frac{s_{y/x}}{b}\left[\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(X_x - x)^2}{\sum (x_i - x)^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

$$s_{y/x} = \left[\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{(1 - C^2)\left(\sum y_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum y_i\right)^2\right)}{n-2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

式中: $u(x_{pred})$))) 回归曲线的标准不确定度;

$s_{y/x}$))) 回归曲线的剩余标准差;

n))) 回归曲线的点数;

N))) 样品重复测定次数;

x))) 回归曲线 x_i 平均值;

$\hat{y}_i$))) y_i 估计值;

X_x))) 样品测定结果均值(N 次测定);

C))) 回归曲线方程的相关系数;

y))) 样品测定时, 仪器平均响应值。

212　ISO/TC 147/SC7N- 45 中的方法[2]

$$u(x_{pred}) = \frac{s_{y/x}}{b}\left[\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(y - y)^2}{b^2 - \sum (x_i - x)^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

213　(1) 式推导的方法[3]

$$x = \frac{y - a}{b}$$

$$u_c^2(x) = c^2(y)u^2(y) + c^2(a)u^2(a) + c^2(b)u^2(b) = \frac{1}{b^2}s_{y/x}^2 + \frac{1}{b}s_{y/x}^2\frac{\sum x_i^2}{n\sum (x_i - x)^2} + \frac{(y - a)^2}{b^4} @ \frac{s_{y/x}^2}{\sum (x_i - x)^2} = \frac{s_{y/x}^2}{b^2}\left[1 + \frac{\frac{1}{n}\sum x_i^2 + x^2}{\sum (x_i - x)^2}\right]$$

$$u(x_{pred}) = \frac{s_{y/x}}{b}\left[1 + \frac{\frac{1}{n}\sum x_i^2 + x^2}{\sum (x_i - x)^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

当样品测定 N 次时, $x = X_x$

214　(1) 式变换推导的方法[4]

收稿日期: 2003- 03- 13; 修订日期: 2003- 10- 09

作者简介: 宋妲音(1976)), 女, 上海人, 助理工程师, 大学, 从事环境监测工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$x = (y - \bar{y})\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})} + \bar{x}$$

$$u_c^2(x) = \sum\left[\frac{\partial f}{\partial y_i}\right]u^2(x_i) + \sum\left[\frac{\partial f}{\partial y_i}\right]^2 u^2(y_i) + \left[\frac{\partial f}{\partial \bar{y}}\right]^2 u^2(\bar{y}) \qquad (6)$$

如果只考虑仪器最显著的响应值(y_i, $\bar{y}$)的随机变化, 则(6)式为:

$$u_c^2(x) = \sum\left[\frac{\partial f}{\partial y_i}\right]^2 u^2(y_i) + \left[\frac{\partial f}{\partial \bar{y}}\right]^2 u^2(\bar{y})\ \frac{\partial f}{\partial y_i} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})(y - \bar{y})}\left[-\frac{1}{n}\sum(x_i - \bar{x})\cdot(y_i - \bar{y}) - \frac{n-1}{n}(y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})\right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{y}} = \frac{1}{b}$$

3　实例讨论

311　实例

原子吸收光谱法测定镉的回归曲线[1](见参考文献[1]例 A5)。

5 个校准溶液分别测量 3 次, 结果见表 1。测量实际浸出溶液 2 次, 质量浓度为 0.126 mg/L。

表 1　镉校正溶液测定吸光值

质量浓度 Q/(mg·L⁻¹)	1	2	3
0.11	0.1028	0.1029	0.1029
0.13	0.1084	0.1083	0.1081
0.15	0.1135	0.1131	0.1133
0.17	0.1180	0.1181	0.1183
0.19	0.1215	0.1230	0.1216

回归曲线: a = 0.0087, b = 0.2410, C = 0.9972, 截距 a 标准差 0.0029, 斜率 b 标准差 0.0050。

$$\sum y_i^2 = 0.32048,\ \sum y_i = 1.1938,$$

$$\sum x_i^2 = 4.195,\ \sum x_i = 7.15$$

$$\bar{x} = 0.15,\ \bar{y} = 0.1292。$$

$$s_{y/x} = 5.149 \times 10^{-3}$$

312　4 种不确定度评定结果

3121.1　公式(2)方法

$$u(x_{pred}) = \frac{5.149 \times 10^{-3}}{0.2410}\left[\frac{1}{15} + \frac{1}{2} + \frac{(0.126 - 0.15)^2}{4.195 - \frac{1}{15}\times 7.15^2}\right]^{\frac{1}{2}} = 0.018\ \text{mg/L}$$

3121.2　公式(4)方法

$$u(x_{pred}) = \frac{5.149 \times 10^{-3}}{0.2410}\left[\frac{1}{15} + \frac{1}{2} + \frac{(0.1071 - 0.1292)^2}{0.2410^2 - 4.195 + \frac{7.15^2}{15}}\right]^{\frac{1}{2}} = 0.017\ \text{mg/L}$$

3121.3　公式(5)方法

$$u(x_{pred}) = \frac{5.149 \times 10^{-3}}{0.2410}\left[1 + \frac{\frac{1}{15}\times 4.195 + 0.126^2}{4.195 - \frac{1}{15}\times 7.15^2}\right]^{\frac{1}{2}} = 0.026\ \text{mg/L}$$

3121.4　公式(6)方法

$$u(x_{pred}) \approx 0.023\ \text{mg/L}$$

313　讨论

公式(2)等同于 EURACHEM 与 CITAC 联合发布指南文件《分析测量中不确定度的量化》第 2 版; 公式(4)采用 ISO/TC147/SC7N-45; 公式(5)和公式(6)引自国内期刊发表的方法。以公式(2)的结果为准, 计算另外 3 种评定结果的相对误差: 公式(4) -5.16%, 公式(5) +4.19%, 公式(6) +27.18%。

公式(4)和公式(2)基本等效, 公式(5)和公式(6)严重偏离公式(2)。造成公式(5)和公式(6)严重偏离的原因是应用者简单的对标准不确定度分量进行了合成, 而未考虑其相关性[5]。如公式(5)中斜率 b 与(x_i, y_i)值有关, 测量标准溶液和实际样品时使用同一台测量仪器等。

化学检测实验室线性最小二乘法校准的不确定度评定可以使用公式(2)或公式(4), 不宜使用公式(5)和公式(6)。对于二元线性最小二乘法校准的不确定度评定还需要进一步研究。

[参考文献]

[1] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.

[2] ISO/TC147/SC7N-45, 分析方法的校准和评价及操作特征的计算[S].

[3] 王根芳, 吴抒怀, 施　冰. 原子吸收法测定茶叶中铜含量的检验结果测量不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2002, 10(6): 28-29.

[4] 陈维青, 陈泽明. 用 ISO 5 测量不确定度表达指南评估 ICP-AES 法测量不确定度[J]. 理化检验, 2003, 39(1): 29-31.

[5] JJF 1029-1999, 测量不确定度评定与表示[S].

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net