

文章编号: 0254-5357(2005)04-0284-03

地质标准物质不确定度评估方法初探

郑存江

(浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

摘要: 在分析地质标准物质标准值不确定度来源的基础上, 提出了在多个实验室协作研制地质标准物质时, 协作单位除提供重现性检测数据外, 还应分别提供各项目检测数据的合成不确定度。分析方法或实验室之间的平均值的合成不确定度按不等精度方法处理。标准物质标准值的不确定度由分析方法、检测实验室、样品均匀性和样品稳定性的不确定度合成后乘以扩展不确定度置信水平下的包含因子而得。

关键词: 地质标准物质; 测量不确定度

中图分类号: O213:P59

文献标识码: A

地质标准物质的主要特征值是化学成分的含量及给定置信水平下的不确定度。这些特征值具有准确性、均匀性、稳定性和可溯源性的属性。因此, 在制备地质标准物质时, 人们都尽可能地追求上述属性的最佳化。

我国已经研制了包括岩石、单矿物、土壤、水系沉积物、海底沉积物、生油页岩、水、植物等 279 个一级有证地质标准物质^[1], 加上二级有证标准物质, 我国有证地质标准物质的总数已近 400 个。这些标准物质定值成分多、品种丰富、量值准确、系列性好, 无论在地学研究、资源勘查、环境生态调查, 还是在实验室质量管理、仪器校准、检测方法评价等方面均发挥了积极的作用。

地质标准物质大多采用多个实验室协作定值的方法研制, 检测结果的不确定度分量较多, 其推荐值的不确定度估计比较简单, 很难包括所有的不确定度分量。大多数推荐值的不确定度估计仅考虑了 A 类不确定度和样品不均匀及成分不稳定原因引起的 B 类不确定度^①, 没有将 B 类不确定度的全部分量考虑进去, 造成标准物质的推荐值(平均值 $\pm$ 扩展不确定度)不能包容真值的风险^[2]。因此, 有必要分析多个实验室协作定值的标准物质不确定度的来源, 制定包含标准物质推荐值的 A 类

不确定度和合理的 B 类不确定度的计算方法^[3,4], 使地质标准物质的特征值得以准确表达。本文仅就多个实验室协作定值的标准物质不确定度的估计和计算作初步探讨。

1 地质标准物质标准值的不确定度来源

地质标准物质一般采用多个实验室协作定值的办法制备, 其制备程序一般为: 首先由负责研制的单位采样、制样和混匀, 同时进行必要的岩矿分类和矿物鉴定, 部分装瓶后分别取样, 检查其均匀度, 测定其基体成分含量和定值成分的参考值。当均匀度满足要求后, 正式装瓶, 分发给各协作实验室按符合要求的可靠分析方法定值测定。

除采样程序与标准物质的不确定度无关外, 其余的制备程序和测试程序均与其有关。

1.1 不确定度分量来源识别和分析

标准物质制备过程中的不确定度分量主要来自样品均匀性、样品稳定性、分析方法等^[5]。分析实验室之间的不确定度分量包括在分析方法中, 不应当对其进行单独计算。为了识别标准物质不确定度的来源, 以标准物质制备和测试过程的因果图^[5](图 1)进行说明。

收稿日期: 2005-03-07; 修订日期: 2005-06-18

作者简介: 郑存江(1960-), 男, 陕西西安人, 教授级高工, 主要从事分析化学和生物冶金研究。

① 韩永志. 统计学在化学分析测量中的应用(国家标准物质研究中心 2002 年统计学培训讲义)。

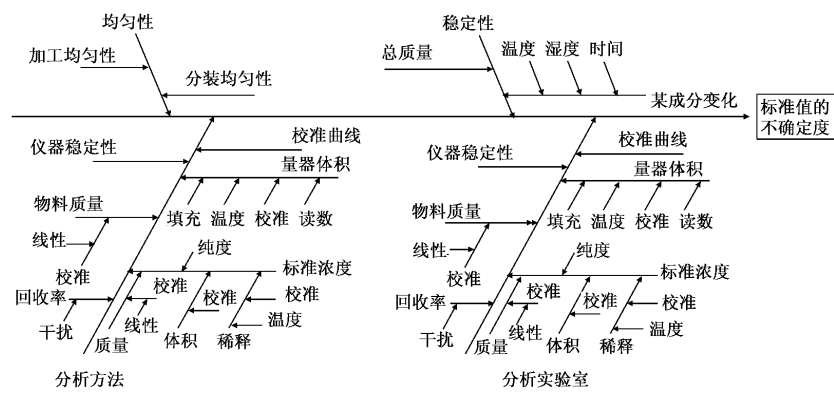


图 1 地质标准物质制备和测试过程的不确定度因果图

Fig. 1 Logical relationship chart of the factors influencing the uncertainty in process of preparation and analysis of geological reference samples

1.2 样品均匀性不确定度分量

首先是样品加工过程的均匀性和分装均匀性引起的不确定度。这两种均匀性对总不确定度的贡献通过均匀性检验可以得到。也就是说,标准物质加工的不均匀性,以均匀性检验结果的不确定度表示。装样过程引起的不确定度与样品均匀度引起不确定度比较可以忽略。该不确定度分量($U_{均}$)的估计由负责研制的单位完成。

1.3 分析方法及分析实验室的不确定度分量

分析方法的不确定度估计比较复杂,要根据各个不确定度分量的相对大小,将主要的影响因素考虑进去,去掉次要的因素。对于多个单位(分析实验室)参与制作的标准物质,负责研制单位应将推荐方法的不确定度估计程序分别提供给参加单位,各参加单位按照负责研制单位提供的不确定度估计方法分别计算本单位采用的分析方法的不确定度。参加单位在提供分析数据时要将本单位采用的分析方法的不确定度提供给负责研制单位。或者负责研制单位提出拟采用分析方法所需要填写的参数,参加单位仅填写本单位提供数据的有关参数,由负责研制单位统一计算各个分析方法的不确定度。然后由负责单位分别合成各参加单位采用的相同分析方法的不确定度(U_{ij})。

1.4 样品稳定性不确定度分量

最后估计标准物质稳定性引起的不确定度($U_{稳}$)。这个不确定度应当由负责研制的单位估计。只有在经过足够长的时间后,稳定性引起的不确定度估计才可能接近实际,否则标准物质的不

确定度也是不完善的。应当针对不同的标准物质规定不同的稳定性估计期,或者由标准化管理机构会同有关专家制定强化模拟条件,尽快得到稳定性不确定度的估计值。

2 标准物质合成不确定度的计算

上述不确定度基本上包括了地质标准物质推荐值的 B 类不确定度分量。首先计算分析方法的 B 类不确定度(U_{ji}),公式如下:

$$U_{ji} = \sqrt{\sum_j (U_{ij}^2) / P_j}$$
 (1)

式(1)中, i 为分析方法的序数; U_{ij} 为第 j 个实验室采用第 i 种分析方法的 B 类不确定度, P_j 为使用方法 i 的实验室的个数。

由于各分析方法提供的检测数据多少不同,它们对分析方法不确定度的贡献也不同。不同分析方法参与平均值计算的个数(n_i)、分析方法的 B 类总不确定度($U_{分}$)和各分析方法的不确定度 U_{ji} 之间应当有如下关系^[6]:

$$U_{分} = \sqrt{\frac{\sum_i [(n_i - 1) U_{ji}^2]}{\sum_i (n_i - 1)}}$$
 (2)

式(2)中, n_i 为第 i 种分析方法提供的参与平均值计算数据个数。在此,分析方法的合成不确定度($U_{分}$)就包括了所有参与定值的实验室采用的分析方法的不确定度。

标准物质的 B 类合成不确定度计算公式为:

$$U_B = \sqrt{U_{均}^2 + U_{稳}^2 + U_{分}^2}$$
 (3)

通过统计方法计算所有分析数据的标准偏差,即

为标准物质平均值的 A 类不确定度($U_{A(\bar{x})}$)。计算中既考虑了对同一分析方法内的数据统计,又考虑了对各分析方法之间的数据统计。其计算公式为^[6]:

$$U_{A(\bar{x})} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{m(n-1)}}$$

(4)

式(4)中, i 为分析方法的序数; $\bar{x}_i$ 为同一分析方法内检测结果的平均值; $\bar{\bar{x}}$ 为各分析方法检测结果平均值的平均值; m 为第 i 种分析方法检测数据的总数; n 为分析方法的总数。

因此,标准物质的合成不确定度为:

$$U_{\text{合}} = \sqrt{U_{A(\bar{x})}^2 + U_B^2}$$

(5)

3 标准物质推荐值的扩展不确定度计算

选择 95% 的置信水平,相应的包含因子为 $2^{[5]}$,则标准物质推荐值的不确定度为:

$$U = 2 \times U_{\text{合}}$$

(6)

以上是作者对标准物质推荐值的不确定度计算的个人观点,很不成熟,提出来与同行商榷。

4 参考文献

[1] 金秉慧. 地质标准物质十年回顾[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 188—200.

[2] 鄢明才. 地球化学标准物质标准值不确定度估算探讨[J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 287—293.

[3] 韩永志. 标准物质的定值[J]. 化学分析计量, 2001, 10(5): 38—39.

[4] 王根荣. 标准物质的制备、定值及数据处理[J]. 上海计量测试, 2002, 29(4): 43—45.

[5] 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. 12.

[6] 韩永志主编. 标准物质手册[M]. 北京, 中国计量出版社, 1998. 622.

Primary Investigation for Evaluation of Uncertainty
of Geological Reference Materials

ZHENG Cun-jiang

(Zhejiang Institute of Geological & Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

Abstract: When certificating the geological reference materials by co-laboratory, the whole uncertainty of measurement results is influenced by many factors. The current methods for uncertainty calculation are difficult to cover all these factors. In this paper, under the full consideration of the contributors to the uncertainty in certification of geological reference materials, author proposes that laboratories should not only provide the repeatable examination data but also the combined uncertainty of determination data for each component. The combined uncertainty from average values by different analytical methods and from different laboratories should be handled by unequal accuracy method. The uncertainties of the certified values of the reference materials should be obtained from the combination of the uncertainties of analytical methods, examination laboratories, sample homogeneity, as well as sample stability and multiply by the coverage factors under confidence level of the extended uncertainties.

Key words: geological reference materials; uncertainty