

质谱测量量值的不确定度

赵墨田, 周涛, 逯海, 王军

(中国计量科学研究院化学计量与分析科学研究所, 北京 100013)

Uncertainty of Analytical Result for Mass Spectrometry

ZHAO Mo-tian, ZHOU Tao, LU Hai, WANG Jun

(Chemical Metrology & Analytical Science Division, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: The uncertainty evaluation of the analytical result for mass spectrometry is very complex and difficult, because it relates to the many elements in experiment process. The relating parameters for evaluating uncertainty were introduced firstly. Then the error, as well as the error origin of the analytical result for mass spectrometry was discussed. The relationship between the error and the uncertainty was indicated. The final uncertainty evaluation was performed by calculating the all errors and by calculating the propagation factors of their errors that it was obtained through the differential coefficient of the formula with respect to the parameters calculating analytical result.

Keywords: mass spectrometric method; error; propagation factor; uncertainty

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-71-04

本工作简要叙述了与质谱分析结果不确定度评定有关的一些概念以及评定 A 类标准不确定度和 B 类标准不确定度的方法, 并给出了合成标准不确定度 $u(y)$ 和扩展不确定度 $U(y)$ 的计算公式。

1 相关术语

1.1 精密度

精密度或称精度的定义是, 在规定条件下所获得的独立测量结果之间的一致程度^[1]。在理解精密度的定义时, 应该充分注意以下要点: 精密度只取决于随机误差的分布, 而与真值或规定值无关; 精密度的度量通常用不精密度术语表示, 并计成测量结果的标准偏差, 大的标准偏差反映了小的精密度; “独立测量结果”意味着, 所获得的测量结果不受以前任何同样或类似物体的测量所影响。定量测量结果的精密度取决于规定的条件, 重复性和重现性条件就是一组规定的极端条件。

同位素丰度比测量时, 通常对每个样品重复涂样 (或进样) 3~6 次, 每次涂样或进样取 3~6 组数据, 3~6 组数据测量结果的标准偏差称为内精度, 3~6 次重复涂样或进样测量结果的标准偏差称为外精度^[2]。在此条件下, 单次测量结果的平均值、内精度分别用公式 (1) (2) (3) 计算。

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^{n_I} R_i}{n_I} \quad (1)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_i} (\bar{R} - R_i)^2}{n_i - 1}} \quad (2)$$

式中： \bar{R} 为一次涂样取 $n_i=1\sim 6$ 组测量数据的平均值； R_i 为每组数据的测量结果； S 为一次涂样的单次测量标准偏差（内精度）。

相对内（精度）重复性为：

$$S_{ri} = \frac{S}{\bar{R}} \times 100\% \quad (3)$$

外重复性用 6 次重复测量结果平均值的标准偏差来表述。按式（4）（5）（6）式计算平均值与平均值的标准偏差：

$$\bar{\bar{R}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_E} \bar{R}_i}{n_E} \quad (4)$$

其中： $\bar{\bar{R}}$ 为 6 次重复测量结果平均值； \bar{R}_i 为一次涂样取（ $n_i=1\sim 6$ ）组数据测量结果的平均值。

$$S_E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_E} (\bar{R} - \bar{R}_i)^2}{n_E (n_E - 1)}} \quad (5)$$

S_E 为六次重复测量结果的平均值标准偏差（外精度）。

相对外重复性（相对外精度）为：

$$S_{rE} = \frac{S_E}{\bar{\bar{R}}} \times 100\% \quad (6)$$

1.2 准确度

准确度定义为测量结果与被测量的真值之间的一致程度^[1]。在正确理解准确度的定义时，应该充分注意以下两点：

准确度是一个定性概念，不能用数字来表达；

准确度与精密度是两个截然不同的概念。精密度遵从统计规律，可用在特定条件下，用独立测量结果的标准偏差来计算。准确度仅仅是一个定性概念，没有严格的计算公式，无法用数字确切表达。

正是由于准确度存在上述缺陷，在现代测量中，无论在国外还是国内，通常用不确定度来表示测量结果的品位，而不用准确度。

但在相当长的时间里，人们习惯把准确度理解为测量值与真值或测量值与约定值接近程度的一种评价，并用式（7）来度量，即：

$$(\text{测量值} - \text{真值}) / \text{真值} \times 100\% \quad (7)$$

直到近几年在国内外，人们在对测量或计量结果进行定量评价时才逐渐放弃准确度，改为使用不确定度来评价。而准确度仅作为一种定性的概念在分析或计量专业延续使用，对仪器或量具的性能、测量方法和测量结果进行评价和描述。

1.3 真值和约定真值

真值为与给定的特定量的定义一致的值。这是一个通过完善测量才能获得的数值，事实上，人们无能力获得真值，因此，客观上真值是不确定的，无法获得。

约定真值为对于给定目的具有适当不确定度，赋予特定量的值，有时该值是约定采用的^[1]。约定真值有时称为指定值，最佳估计值，约定值或参考值。在同位素丰度质谱分析过程中，用校正质谱法获得的测量值，或对某量经过多次重复测量，由同位素丰度参考标准复现赋予该量的值，可以视为约定真值。

1.4 测量与计量

测量为以确定量值为目的的一组操作。如果该操作具有计量法规依据，确定的量值具有溯源性，则此操作可视为计量。

2 误差分析

误差为测量结果减去被测量的真值之差。由于真值不能确定，实际上用的是约定真值。误差是一个单个数值，原则上已知误差的数值可以用来修正测量结果。

通常认为误差含有两个分量，分别称为随机误差和系统误差。随机误差通常产生于影响量的不可预见的变化，这些随机效应使得被重复观察的结果产生变化^[1-2]。一般认为，分析结果的随机误差不可消除，但是可以通过增加测量次数使其减小。

系统误差为对同一测量物的分析过程中保持不变或以可以预见的方式变化的误差分量^[1-2]。它是独立于测量次数的，不能在相同的测量条件下通过增加测量次数的方法使之减小。但是，可以根据对产生误差原因分析和已知的相关因子进行校正，来消除系统误差。

随着测量仪器性能改进和分析程序的演变，这种简单的误差分类方式很难适应目前质谱分析需求。例如产生于各种类型质谱测量过程中的空间电荷效应，是离子、电子密度及其周边电位分布影响的结果，也与分析物质的质量大小相关联。这类误差随着分析条件的改善和时间、空间的变化，误差可能减小，但是很难消除。因此，不能把它们简单的归结为随机误差或系统误差。

众所周知，质谱分析全过程包括：取样、制样，样品引入，原子、分子电离，离子分离、接收和模/数转换，其每一个过程都有可能出现误差。例如，经过制样和样品引入，进入离子源的样品两种组分比例是否代表原样品的组分比？经电离生成的离子数比是否代表进入离子源中的原子数或分子数之比？离子经过离子光学系统聚焦和电/磁场的分离，接收系统的放大和模/数转换，给出的数字信息是否反映在离子源生成的离子数的本来面貌。这一系列复杂的物理、化学过程有可能使欲测样品中的原子数或分子数失真，产生误差，改变原物质的本来特性。这些误差可以归结为取样、制样的非均匀性，污染，成分（或同位素）交换，分馏，质量歧视，同量异位素或具有相同质量数化合物离子干扰，空间电荷效应，记忆效应，测量系统的本地，反复测量的重复性等。

3 不确定度

不确定度为表征合理地赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数^[1,3]。在正确理解不确定度的过程中，要注意以下几点：

此参数可以是标准偏差（或其指定倍数）^[1,3]或说明了置信水平的区间半宽度；

测量不确定度由多个分量组成，其中一些分量可以用测量结果的统计分布估计，并用实验标准偏差表征；

测量结果应理解为被测量值的最佳估计，而所有的不确定度分量均对分散性有贡献，包括那些由系统效应引起的分量，如与修正值和参考标准有关的分量；

区分误差与不确定度是两个不同的概念。如上所述，误差为被测量的单个结果与真值之差，所以误差是一个单个数值，原则上已知误差的数值可以用来修正结果。而不确定度是以一个区间的

形式表示,一般不能用不确定度数值来修正测量结果。

4 不确定度评定程序

解析分析程序:探讨每个实验步骤可能的误差来源,确定误差大小,进行误差归类,确定误差导致的 A 类标准不确定度 u_a 和 B 类标准不确定度 u_b ;

计算或估算误差传递系数:A 类标准不确定度通常直接用测量值的标准偏差表示,直接贡献给总的不确定度。引起 B 类标准不确定度的误差往往由多个分量组成,各个分量并非以相同因子贡献给总的不确定度,它们通常由计算分析结果过程的地位决定。通过用计算测量值公式的偏微分获得误差传递系数;

不确定度分量的计算:由误差和误差传递系数乘积逐一计算不确定度分量,由相关的不确定度分量平方和的开方计算 A 类标准不确定度和 B 类标准不确定度。量 y 的总不确定度,或称为合成标准不确定度^[1,3]记做 $u(y)$ 。合成标准不确定度通过式(8)计算:

$$u(y) = \sqrt{u_a^2 + u_b^2} \quad (8)$$

在实际运用过程中,常常使用扩展不确定度 U ^[1-4],扩展不确定度是指被测量量值以一个较高的置信水平存在的区间宽度。量 y 的扩展不确定度 $U(y)$ 是由合成标准不确定度 $u(y)$ 乘于包含因子 k ^[5],即:

$$U(y) = ku(y)$$

选择包含因子 k 应根据所需要的置信水平,通常 95%置信水平情况下, k 值为 2。

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] 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.
- [3] 刘智敏, 刘风. 现代不确定度方法与应用[M]. 北京: 中国计量出版社, 1997.
- [4] ZHAO M T, ZHOU T, WANG J, et al. Absolute isotopic composition and atomic weight of neodymium using thermal ionization mass spectrometry[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2005, 19 (19): 2 743-2 746.
- [5] ZHAO M T, WANG J, LU B K, et al. Application of isotope dilution mass spectrometry to research of certified reference materials[J]. Accred Qual Assur, 2007, 7: 111-114.