

环境监测中仪器分析方法不确定度的评估探讨

杨芹芹

武汉市华信理化检测技术有限公司 湖北 武汉 430070

摘要: 本文深入探讨了环境监测中仪器分析方法不确定度的相关问题。详细阐述了不确定度的概念,即表征测量结果分散性的参数,反映测量的可信赖程度。分析了其来源,包括仪器设备、样品制备、测量重复性、标准物质和环境条件等方面。重点介绍了评估措施,如不确定度模型构建,涉及测量函数关系确定、输入量不确定度分析及传播定律应用;不确定度数据处理,包含测量数据收集与统计分析。还提出减少不确定度的策略,涵盖仪器选择与维护、测量环境控制、样品采集与处理优化等。

关键词: 环境监测; 仪器分析方法; 不确定度评估

引言

随着环境监测要求日益严格,准确评估和降低不确定度成为当务之急。不确定度的存在影响着监测数据的可靠性和科学性,进而关系到环境管理决策的准确性。从仪器设备的固有性能到样品的采集处理,从测量过程的重复性到环境条件的波动,众多因素都可能导致不确定度的产生。因此,深入研究仪器分析方法不确定度的评估与控制,对于提升环境监测质量、保障环境保护工作的有效开展具有重要的现实意义,本文将就此展开详细探讨。

1 仪器分析方法不确定度的概念与重要性

1.1 仪器分析方法不确定度的概念

不确定度是与测量结果紧密相连的参数,用于表征合理地赋予被测量之值的分散性。在环境监测的仪器分析领域,不确定度体现了测量结果的可信赖程度。以原子吸收光谱仪测量水样中重金属含量为例,因仪器精度、测量环境波动以及样品不均匀性等多种因素影响,测量结果并非确定的单一值,而是在一定范围内波动,此波动范围即不确定度的直观体现。它反映了测量过程中各种随机因素和系统因素对测量结果的综合影响,使我们能够更全面、客观地认识测量结果的准确性和可靠性。

1.2 仪器分析方法不确定度的重要性

1.2.1 提高监测数据质量

准确可靠的环境监测数据是环境管理和决策的重要依据。不确定度评估能够帮助识别测量过程中的薄弱环节,如仪器校准不准确、环境条件影响等。通过有针对性地采取改进措施,如重新校准仪器、控制测量环境等,可以有效降低不确定度,从而提高监测数据的准确性和可靠性。比如,在大气环境监测中,若某气体分析仪的测量结果不确定度较大,经评估发现是仪器校准或环境温湿度问题,及时解决这些问题后,数据质量将得

到显著提升。

1.2.2 符合国际标准与规范

国际上众多环境监测相关的标准和规范均要求对测量结果的不确定度进行评估。在国际贸易中,对于进口商品的环境指标检测,像食品中的农药残留检测等,提供测量结果的不确定度是确保检测结果国际可比性和互认性的必要条件^[1]。只有当测量结果附带合理的不确定度评估时,不同国家和地区的检测数据才能在同一水平上进行比较和认可,促进国际贸易的顺利进行,避免因数据差异引发的贸易争端。

2 仪器分析方法不确定度的来源

2.1 仪器设备

仪器设备是仪器分析的核心工具,其本身的性能和状态会引入不确定度。首先,仪器的精度和分辨率有限,如分光光度计的波长分辨率不足,可能导致测量结果在临界值附近存在偏差,无法准确区分相近的波长或浓度值。其次,仪器的校准情况也会影响不确定度,若校准不准确或校准周期过长,仪器的测量值可能偏离真实值,且校准证书中给出的不确定度信息也需在测量结果不确定度评估中予以考虑。此外,仪器的稳定性也是重要因素,如电子天平在长时间使用后可能出现零点漂移,影响称量的准确性,进而导致测量结果的不确定度增加。

2.2 样品制备

样品制备过程中的多个环节会引入不确定度。取样时,若所取样品不具有代表性,无法准确反映被测量的总体特征,会使测量结果产生偏差,比如在土壤监测中,仅从表层取样可能无法代表整个土壤层的污染状况。制样过程中,如粉碎、研磨、溶解、稀释等操作,可能会导致样品的损失、污染或不均匀性,例如在样品研磨过程中,可能会因研磨器具的磨损引入杂质,或者

因研磨不充分导致样品不均匀,影响测量的重复性和准确性。

2.3 测量重复性

测量重复性反映了在相同测量条件下,对同一被测量进行多次测量时,测量结果之间的分散性。操作人员的操作习惯、测量时间间隔、仪器的短期稳定性等因素都会影响测量重复性。即使在严格控制的条件下,每次测量也可能因不可避免的随机因素而产生一定的差异,如每次将样品放入仪器的位置不完全相同,可能导致测量光程或与仪器探头的接触程度略有差异,从而影响测量结果的一致性,增加不确定度。

2.4 标准物质

标准物质是仪器分析中用于校准仪器、建立测量方法和评价测量结果准确性的重要依据。然而,标准物质本身可能存在不确定度,其标称值与真实值之间存在一定的偏差,这会直接传递到测量结果中。此外,标准物质的纯度、稳定性以及储存条件等也会影响其准确性和可靠性。如果标准物质在储存过程中受到污染、变质或其浓度发生变化,将导致校准曲线的不准确,进而影响测量结果的不确定度。

2.5 环境条件

环境条件的变化对仪器分析结果的不确定度有显著影响。温度的波动会影响仪器的性能参数,如光学仪器的波长漂移、电子仪器的电阻变化等,还会导致样品的物理化学性质发生改变,如溶液的体积膨胀、化学反应速率的变化等。湿度的变化可能会影响样品的含水量、仪器的绝缘性能以及某些化学反应的进行^[2]。此外,气压、电磁场、振动等环境因素也可能干扰仪器的正常运行,影响测量信号的稳定性和准确性,从而增加测量结果的不确定度。

3 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估措施

3.1 仪器分析方法不确定度模型构建

3.1.1 数学模型的建立

确定测量函数关系:在原子吸收光谱法测量水样中金属离子浓度时,其测量函数关系为 $C = f(A, V, m, k)$,其中 C 表示水样中金属离子的浓度, A 为吸光度, V 是水样体积, m 为标准曲线的斜率, k 为常数,涵盖空白值等因素。通过测量吸光度,并结合标准曲线相关参数以及水样体积等,可计算出金属离子浓度。

3.1.2 分析输入量的不确定度:

(1) 吸光度 A 的不确定度来源有仪器的噪声、基线漂移等。仪器噪声会使测量的吸光度产生波动,而基线漂移则会导致吸光度的零点发生变化,进而影响测量结果

的准确性。(2) 水样体积 V 的不确定度与量具的精度以及温度对体积的影响有关。量具精度不足会使测量的体积存在偏差,温度变化会导致水样体积膨胀或收缩,从而影响测量的准确性。(3) 标准曲线斜率 m 的不确定度和标准溶液的配制、测量次数等因素相关。标准溶液配制过程中的误差以及测量次数的多少都会影响标准曲线的斜率,进而影响金属离子浓度的计算结果。

3.1.3 不确定度传播定律的应用

传播定律公式:对于测量函数 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$,合成不确定度 $u_c(y)$ 的计算公式为 $u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\frac{\partial f}{\partial x_i})^2 u^2(x_i)}$,其中 $u(x_i)$ 为输入量 x_i 的不确定度。

实例计算:以原子吸收光谱法测量水样中的金属离子浓度为例,已知 $u(A) = 0.01$, $u(V) = 0.05\text{ml}$ (水样体积为 10ml), $u(m) = 0.02$, $u(k) = 0.01$ 。先求出偏导数 $\frac{\partial C}{\partial A} = \frac{V}{m}$, $\frac{\partial C}{\partial V} = \frac{A}{m}$, $\frac{\partial C}{\partial m} = -\frac{AV}{m^2}$, $\frac{\partial C}{\partial k} = 1$ 。再根据不确定度传播定律计算合成不确定度 $u_c(C)$:

$$u_c(C) = \sqrt{\left(\frac{V}{m}\right)^2 u^2(A) + \left(\frac{A}{m}\right)^2 u^2(V) + \left(-\frac{AV}{m^2}\right)^2 u^2(m) + u^2(k)}$$

将具体数值代入上式,即可求得 $u_c(C)$ 的值,从而得到到测量结果的不确定度。

环境检测领域中测量不确定度评定及实例分析^[3],通过建立数学模型分析测量不确定度的主要来源,充分考虑不确定度分量,对保证检测结果数据的可靠性、科学性具有重大意义,也是评定检测技术人员业务水平的一项重要指标。

3.2 仪器分析方法不确定度数据处理

在仪器分析中,准确评估不确定度对于确保测量结果的可靠性和科学性至关重要。而数据处理则是不确定度评估的核心环节,它涉及测量数据的收集与统计分析等多个方面。

3.2.1 测量数据的收集

(1) 多次测量:为了有效降低随机误差对测量结果的影响,从而更准确地评估不确定度,进行多次测量是必不可少的。以气相色谱法测量大气中的挥发性有机物浓度为例,一般需至少进行6-10次测量。通过多次测量,能够获取更丰富的数据信息,为后续的统计分析提供充足的样本。这些多次测量的数据能够在一定程度上相互抵消随机误差,使得测量结果更接近真实值,进而为不确定度的评估奠定坚实基础。(2) 测量数据的记录:在整个测量过程中,详细记录测量数据及其相关信息是至关重要的。除了测量数据本身,还应记录测量时间、测

量环境条件（如温度、湿度等）以及仪器的相关参数。比如，当不同时间测量的结果出现较大差异时，通过查阅对应的环境条件记录，可帮助判断是否是环境因素导致了不确定度的增大。这些详细记录不仅有助于追溯测量过程，还能为分析不确定度的来源提供有力依据，从而更准确地计算不确定度。

3.2.2 数据的统计分析

（1）计算平均值和标准偏差：对于多次测量得到的数据 x_1, x_2, \dots, x_n ，计算其平均值 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ 和标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

是数据统计分析的基础步骤。平均值代表了测量数据的集中趋势，而标准偏差则是衡量测量数据离散程度的关键指标，也是不确定度评估的重要组成部分。例如在测量土壤中的某一污染物含量时，通过计算多次测量数据的标准偏差，能够初步估计测量结果的不确定度范围，进而了解测量结果的可靠性程度。

（2）异常值的处理：测量数据中可能会出现与其他数据明显偏离的异常值，这些异常值的存在会对不确定度评估产生较大干扰。因此，在处理异常值时，先要仔细判断其产生的原因。若异常值是由测量错误，如仪器故障、操作失误等明确原因导致的，应果断将其剔除。然而，当无法确定异常值产生的原因时，就需要采用适当的统计方法来判断是否剔除，如格拉布斯准则。该准则能够在一定的置信水平下，根据测量数据的平均值和标准偏差来判断异常值是否应被舍弃，从而保证数据的合理性和可靠性，为不确定度评估提供更准确的数据基础。

4 减少仪器分析方法不确定度的策略

4.1 仪器的选择与维护

（1）选择高精度仪器：在环境监测等领域，根据具体监测项目的要求挑选合适的高精度仪器是减少不确定度的基础。以痕量有机污染物监测为例，气相色谱-质谱联用仪因具有高灵敏度和低检测限，能够更准确地检测出低浓度的污染物，从而降低测量结果的不确定度。此外，还要考虑仪器的稳定性和可靠性，知名品牌且经过市场检验的仪器通常在这方面表现更优，其内部关键部件的性能更为稳定，可有效减少因仪器自身性能波动带来的不确定度。

（2）仪器的维护与保养：定期对仪器进行全面的维护和保养是确保仪器性能稳定的关键。这包括清洁仪器部件、及时更换易损件以及校准仪器等操作^[4]。比如液相色谱仪，定期更换色谱柱可保证良好的分离效果，进而提高测量准确性；而对仪器的流量、波长等参数进行定期校准，则能有效降低仪器本身所引入的不确定度，使其测量结果

更加可靠。

4.2 测量环境的控制

（1）建立标准实验室环境：为精密仪器分析建立符合标准的实验室环境，严格控制温度、湿度、电磁干扰等环境因素。例如，将精密仪器分析实验室的温度控制在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度保持在40%-60%，并采用金属屏蔽罩等屏蔽措施减少电磁干扰。稳定适宜的环境条件有助于仪器保持稳定的性能，减少环境因素对测量结果的影响，从而降低不确定度。（2）现场测量环境的改善：在现场环境监测时，由于环境条件复杂多变，需采取相应的改善措施。如在大气环境监测中，使用防风罩、遮阳罩等设备，能够有效减少风、阳光等环境因素对测量结果的干扰，使测量结果更能真实地反映环境状况，进而降低不确定度。

4.3 样品采集与处理的优化

（1）科学的采样方法：采用科学合理的采样方法是确保样品代表性的关键。以土壤采样为例，应根据土壤类型和污染分布情况，选择合适的采样点布局，如网格布点法、对角线布点法等，并确定恰当的采样深度。只有采集到具有代表性的样品，才能使后续的分析结果更准确地反映被监测环境的总体情况，减少因样品不具代表性而导致的不确定度。（2）样品的保存与处理：采集后的样品需采取适当的保存和处理措施，以保证其在分析前的稳定性。对于水样中的挥发性有机物，应尽快分析，如需保存，则需采用低温、避光、加保护剂等方法。在样品处理过程中，必须严格按照标准方法操作，防止处理过程中的污染和损失，确保样品的原始特性得以保持，从而提高测量结果的准确性，降低不确定度。

结束语

通过对不确定度概念的清晰认知、来源的精准剖析、评估措施的合理运用以及减少策略的有效实施，能够显著提高环境监测数据的质量和可靠性。在实际工作中，应严格按照相关标准和规范，选择合适的仪器并加强维护，优化测量环境，改进样品采集与处理方法，提升操作人员的专业素养和操作水平，从而最大程度地降低不确定度。

参考文献

- [1]唐超.环境监测中仪器分析方法不确定度的评估探讨[J].地质研究与环境保护,2023,2(8).
- [2]杨燕楠.环境监测中仪器分析方法不确定度的评估探讨[J].全体育,2022(19):281-282.
- [3]汤维,黄绣娟.测量不确定度评定及实例分析[J].环境科学与管理,2012(37):135-139.
- [4]付晶.环境监测中仪器分析方法不确定度评估研究[J].魅力中国,2020.(14):71-72.